BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ZWEITES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1920—1929 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
(ARBEITSKREIS IM NSBDT)

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

DRITTER UND VIERTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES DRITTEN UND VIERTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-169

Photo-Lithoprint Reproduction
EDWARDS BROTHERS, INC.
PUBLISHERS
ANN ARBOR, MICHIGAN
1943

BERLIN
SPRINGER-VERLAG
1942

Mitarbeiter:

GÜNTHER AMMERLAHN
MARGARETE BAUMANN
ERNA BEGER
ERNST BEHRLE
ANNA FIEDLER
ILSE GAEDE
EMIL GERISCH
CARL GOTTFRIED
EBERHARD HACKENTHAL
BERTHOLD HILLGER
FRITZ HÖHN
HERMANN HOMANN
KONRAD ILBERG
MARIE ILBERG
RUDOLF KNOBLOCH
MARIA KOBEL
BENNO KÜHN
ELISABETH MATERNE
RUDOLF OSTERTAG
HEINZ PALLUTZ
GERT TREWENDT

Inhalt.

Erste Abteilung.

Acyclische Verbindungen.

(Schluß.)

IV. Carbonsäuren.

(Schluß.)

V. Sulfinsäuren.

VI. Sulfonsäuren.

VII. Seleninsäuren.

VIII. Tellurinsäuren.

IX. Amine.

X. Hydroxylamine.

XI. Dihydroxyamine.

XII. Hydrazine.

XIII. Azoverbindungen.

XIV. Nitramine, Isonitramine, Nitrosohydroxylamine.

XV. Tetrazene.

XVI. C-Phosphorverbindungen.

1. Phosphine.

2. Hydroxyphosphine.

3. Phosphinigsäuren.

4. Phosphonsäuren.

XVII. C-Arsenverbindungen.

1. Arsine.

XVIII. C-Antimonverbindungen.

XIX. C-Wismutverbindungen.

XX. C-Siliciumverbindungen.

XXI. C-Germaniumverbindungen.

XXII. C-Zinnverbindungen.

XXXIII. C-Quecksilberverbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus RHgH ableitbar sind.

2. Verbindungen R·Hg·OH, Hydroxymercuriverbindungen.

XXXIV. C-Lithiumverbindungen.

XXXV. C-Natriumverbindungen.

XXXVI. C-Kaliumverbindungen.

XXXVII. C-Rubidiumverbindungen.

XXXVIII. C-Caesiumverbindungen.

XXXIX. C-Eisenverbindungen.

XL. C-Platinverbindungen.

Verzeichnis der Kürzungen für die Literatur-Quellen *).

Kürzung	Titel
A.	JUSTUS LIEBIGS Annalen der Chemie
Aarsskr. Veterin.-Landboh.	Den Kongelige Veterinaer- og Landbohøjskole: Aarsskrift
Abh. Ges. Wiss. Göttingen	Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Abh. Kenntnis Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Abh. preuß. Akad.	Abhandlungen der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse
Abh. sächs. Akad.	Abhandlungen der Mathematisch-physischen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig
Abstr. Bacteriol.	Abstracts of Bacteriology
A. ch.	Annales de Chimie
Acta Acad. Abo.	Acta Academiae Aboensis, Ser. B: Mathematica et Physica
Acta chem. Szeged	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae: Acta Chemica, Mineralogica et Physica. Szeged
Acta Comment. Univ. dorpat.	[Učenyja Zapiski Imp. Jur̕evskago Universiteta.] Acta et Commentationes Imp. Universitatis Jurievensis (olim Dorpatensis) ⟨bis 1917⟩.
	Eesti Vabariigi Tartu Ülikooli Toimetused. Acta et Commentationes Universitatis {Tartuensis} Dorpatensis ⟨1921 ff.⟩
Acta latviens. Chem.	Latvijas Universitātes Raksti, Kīmijas Fakultātes Serija. Acta Universitatis Latviensis, Chemicorum Ordinis Series
Acta Lit. Sci. Szeged, Sect. Med.	Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae, Sectio Medicorum. Szeged
Acta med. scand.	Acta Medica Scandinavica
Acta physicoch.	Acta Physicochimica U.R.S.S.
Acta phys. polon.	Acta Physica Polonica
Acta phytoch.	Acta Phytochimica. Tokyo
Acta Polon. pharm.	Acta Poloniae Pharmaceutica ⟨Beilage zu Farmacja Współczesna⟩
Acta Sch. med. Univ. Kioto	Acta Scholae Medicinalis Universitatis Imperialis in Kioto
Acta Soc. Sci. fenn.	Acta Societatis Scientiarum Fennicae
Akust. Z.	Akustische Zeitschrift
Am.	American Chemical Journal
Ambix	Ambix. The Journal of the Society for the Study of Alchemy and Early Chemistry
Am. Dyest. Rep.	American Dyestuff Reporter
Am. J. Bot.	American Journal of Botany
Am. J. Cancer	The American Journal of Cancer
Am. J. Diseases Child.	American Journal of Diseases of Children
Am. J. Hyg.	The American Journal of Hygiene
Am. J. med. Sci.	The American Journal of the Medical Sciences
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	The American Journal of Physiology
Am. J. publ. Health	American Journal of Public Health [and The Nation's Health]
Am. J. Sci.	[The] American Journal of Science. [Established by BENJAMIN SILLIMAN]

***) Erläuternde Zusätze der Redaktion sind durch ⟨ ⟩ kenntlich gemacht. In eckige Klammern [ ] eingeschlossene Wörter gehörten dem Titel nur zeitweise an. Runde Klammern ( ) gehören zum Titel. Die in geschweifte Klammern { } eingeschlossenen Wörter treten von einem bestimmten Zeitpunkt ab an die Stelle der vorangehenden.**

Kürzung	Titel
Am. Perfumer	7—32: The American Perfumer and Essential Oil Review; 33 ff.: The American Perfumer. Cosmetics. Toilet Preparations
Am. Petr. Inst. Quart.	American Petroleum Institute Quarterly
Am. Soc.	The Journal of the American Chemical Society
Analyst	The Analyst. London
An. Asoc. quim. arg.	Anales de la Asociación Química Argentina
An. Farm. Bioquim.	Anales de Farmacia y Bioquímica. Buenos Aires
Ang. Ch.	Angewandte Chemie. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, A
Anilinokr. Promyšl.	Anilinokrasočnaja Promyšlennost' <russ.>
Ann. Acad. Sci. fenn.	Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia. Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. agron.	Annales Agronomiques
Ann. appl. Biol.	Annals of Applied Biology
Ann. Botany	Annals of Botany
Ann. Brass. Dist.	Annales de la Brasserie et de la Distillerie
Ann. Chim. anal.	Annales de Chimie Analytique et Revue de Chimie Analytique
Ann. Chim. anal. appl.	Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée et Revue de Chimie Analytique Réunies
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica Applicata
Ann. Chim. farm.	Annali di Chimica Farmaceutica <Beilage zu Farmacista Italiano>
Ann. Clin. med.	Annali di Clinica Medica [e di Medicina Sperimentale]
Ann. Falsificat.	Annales des Falsifications [et des Fraudes]
Ann. Fermentat.	Annales des Fermentations
Ann. Inst. Pasteur	Annales de l'Institut Pasteur
Ann. internal Med.	Annals of Internal Medicine. Lancaster, Pa.
Ann. Off. Combust. liq.	Annales de l'Office National des Combustibles Liquides
Ann. Phys.	Annalen der Physik
Ann. Physiol. Physicoch. biol.	Annales de Physiologie et de Physicochimie Biologique
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. Rep. Progr. Chem.	Annual Reports on the Progress of Chemistry
Ann. Sci. agron. franç. étr.	Annales de la Science Agronomique Française et Étrangère
Ann. scient. Univ. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Ann. Sci. nat. Bot.	Annales des Sciences Naturelles, Botanique [et Biologie Végétale]
Ann. Soc. scient. Bruxelles	Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, Serie B: Sciences Physiques et Naturelles
Ann. Sperim. agrar.	Annali della Sperimentazione Agraria
Ann. Surv. am. Chem.	Annual Survey of American Chemistry
Ann. Tecn. agrar.	Istituto Fascista di Tecnica e Propaganda Agraria: Annali di Tecnica Agraria
Ann. Univ. fenn. Abo.	Turun Suomalaisen Yliopiston Julkaisuja. Annales Universitatis Fennicae Aboensis
Ann. Zymol.	Annales [de la Société] de Zymologie
An. Soc. cient. arg.	Anales de la Sociedad Científica Argentina
An. Soc. españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
An. Soc. quim. arg.	Anales de la Sociedad Química Argentina
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles
Anz. Akad. Wien	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
A. P.	Amerikanisches Patent
Apoth.-Ztg.	Apotheker-Zeitung. Berlin
Ar.	Archiv der Pharmazie [<1924 ff:> und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Arb. biol. Reichsanst.	Arbeiten aus der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft zu Berlin-Dahlem
Arb. dtsch. Landw.-Ges.	Arbeiten der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Reichsgesundheits-Amte

Kürzung	Titel
Arb. med. Fak. Okayama	Arbeiten aus der Medizinischen Fakultät Okayama
Arch. biol. Nauk	Archiv Biologičeskich Nauk ⟨russ.⟩. Archives des Sciences Biologiques
Arch. Dermatol.	Archiv für Dermatologie und Syphilis
Arch. Eisenhüttenw.	Archiv für das Eisenhüttenwesen
Arch. Farmacol. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Fisiol.	Archivio di Fisiologia. Firenze
Arch. Gewerbe-Path.	Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Hyg. Bakt.	Archiv für Hygiene und Bakteriologie
Arch. Inst. Pasteur Algérie	Archives de l'Institut Pasteur d'Algérie
Arch. internal Med.	Archives of Internal Medicine. Chicago
Arch. int. Pharmacod.	Archives Internationales de Pharmacodynamie [et de Thérapie]
Arch. int. Physiol.	Archives Internationales de Physiologie
Arch. Ist. biochim. ital.	Archivio dello Istituto Biochimico Italiano
Arch. Kinderheilk.	Archiv für Kinderheilkunde
Arch. Math. Naturvid.	Archiv for Mathematik og Naturvidenskab
Archiwum Chem. Farm.	Archiwum Chemji i Farmacji [Archive de Chimie et de Pharmacie]. Warszawa
Arch. Med. legal	Archivo de Medicina Legal. Lisboa
Arch. Mikrobiol.	Archiv für Mikrobiologie
Arch. mikrosk. Anat.	Archiv für Mikroskopische Anatomie [⟨98 ff.:⟩ und Entwicklungsmechanik]
Arch. néerl. Physiol.	Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III C: Archives Néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux
Arch. néerl. Sci. exactes	Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Serie III A: Sciences Exactes
Arch. Path.	Archives of Pathology and Laboratory Medicine. Chicago
Arch. Patol. Clin.	Archivio di Patologia e Clinica Medica
Arch. Pharm. Chemi	Archiv for Pharmaci og Chemi. København
Arch. Phys. biol.	Archives de Physique Biologique [et de Chimie-Physique des Corps Organisés]
Arch. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie, Physiologische Abteilung = Archiv für Physiologie ⟨Hrsg. v. du Bois Reymond, Waldeyer u. a.⟩
Arch. Rubbercult. Nederl.-Indië	Archief voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië
Arch. Schiffshyg.	Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene
Arch. Sci. biol.	Archivio di Scienze Biologiche
Arch. Sci. phys. nat.	Archives des Sciences Physiques et Naturelles. Genève
Arch. Tierheilk.	Archiv für Wissenschaftliche und Praktische Tierheilkunde
Arch. Verdauungskr.	Archiv für Verdauungskrankheiten, Stoffwechselpathologie und Diätetik
Arh. Hem. Farm.	Arhiv za Hemiju i Farmaciju. Archives de Chimie et de Pharmacie. Zagreb
Arh. Hem. Tehn.	Arhiv za Hemiju i Tehnologiju. Archives de Chimie et de Technologie. Zagreb
Ark. Kemi	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Ar. Pth.	[Naunyn-Schmiedebergs] Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie
Astrophys. J.	The Astrophysical Journal
Ateneo parm.	L'Ateneo Parmense. Bollettino della Società Medica di Parma
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Atti Congr. naz. Chim. ind.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale
Atti Congr. naz. Chim. pura appl.	Atti del Congresso Nazionale di Chimica Pura ed Applicata

Kürzung	Titel
Atti Ist. veneto	Atti del Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Parte II: Scienze Matematiche e Naturali
Atti Soc. ligust. Sci.	Atti della Società Ligustica di Scienze e Lettere
Austral. chem. Inst. J. Pr.	Australian Chemical Institute Journal and Proceedings
Austral. J. Biol. med. Sci.	The Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science
Austral. Sci. Abstr.	Australian Science Abstracts
Avh. norske Vid.-Akad.	Avhandlinger utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo. Matematisk-naturvidenskapelig Klasse
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft [⟨**52** ff.:⟩ Teil B]
Beitr. Physiol.	Beiträge zur Physiologie
Ber. dtsch. bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft
Ber. dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
Ber. Forsch.-Inst. čsl. Zuckerind.	Bericht des Forschungsinstitutes der Čechoslovakischen Zuckerindustrie [in Prag]
Ber. Ges. Kohlentech.	Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik (Dortmund-Eving)
Berl. klin. Wschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Ber. Ohara-Inst.	Berichte des Ohara-Instituts für Landwirtschaftliche Forschungen in Kuraschiki, Provinz Okayama, Japan
Ber. Physiol.	Berichte über die gesamte Physiologie [⟨1921 ff.:⟩ und Experimentelle Pharmakologie] — Berichte über die gesamte Biologie, Abt. B
Ber. sächs. Akad.	Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-physikalische Klasse
Ber. Schimmel	Bericht von Schimmel & Co. [in] Miltitz b. Leipzig über Ätherische Öle, Riechstoffe usw.; ⟨1928 ff.:⟩ Bericht der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft Miltitz bei Leipzig über . . .
Ber. wiss. Biol.	Berichte über die Wissenschaftliche Biologie — Berichte über die gesamte Biologie, Abt. A
Beton Eisen	Beton und Eisen
Biochem. J.	The Biochemical Journal
Biochimija	Biochimija ⟨russ.⟩, Biochimia
Biochim. Terap. sperim.	Biochimica e Terapia Sperimentale
Biol. Bl.	Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory; ⟨1930 ff.:⟩ The Biological Bulletin
Biol. Medd. danske Vid. Selsk.	Biologiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Biol. Ž.	Biologičeskij Žurnal ⟨russ.⟩ [Zeitschrift für Biologie, Journal de Biologie, Biologicheskij Zhurnal]
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France, [⟨[5] 1 ff.:⟩ Mémoires]
Bl. Acad. Belgique	Académie Royale de Belgique: Bulletins de la Classe des Sciences; ⟨[5] **18** ff. mit Nebentitel:⟩ Koninklijke Belgische Academie, Mededeelingen van de Afdeeling Wetenschappen
Bl. Acad. Belgrade	Académie Royale Serbe: Bulletin de l'Académie des Sciences Mathématiques et Naturelles, A. Sciences Mathématiques et Physiques. Belgrade
Bl. Acad. Cracovie	Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. 1918
Bl. Acad. polon.	Bulletin International de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles
Bl. Acad. yougosl.	Bulletin International de l'Académie Yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts, Classe des Sciences Mathém. et Naturelles
Bl. agric. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan
Bl. am. Inst. Mining Eng.	Bulletin of the American Institute of Mining [⟨1919:⟩ and Metallurgical] Engineers
Bl. am. phys. Soc.	Bulletin of the American Physical Society

Kürzung	Titel
Bl. Assoc. belge Chimistes	Bulletin de l' Association Belge des Chimistes
Bl. Assoc. Chimistes	Bulletin de l'Association des Chimistes. Paris
Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de France et des Colonies {⟨**48**—**51**:⟩ de Sucrerie, de Distillerie et des Industries Agricoles de France et des Colonies}
Bl. Assoc. Techniciens Pétr.	Bulletin de l'Association Française des Techniciens du Pétrole
Bl. biol. France Belg.	Bulletin Biologique de la France et de la Belgique
Bl. Biol. Méd. URSS	Bulletin de Biologie et de Médecine Expérimentale de l'URSS
Bl. Bur. Mines	Department of the Interior, Bureau of Mines: Bulletin. Washington
Bl. Bur. Plant Ind.	U. S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Washington: Bulletin
Bl. chem. Soc. Japan	Bulletin of the Chemical Society of Japan
Bl. Doc.	Bulletin de la Société Chimique de France, Documentations
Bl. imp. Inst.	Bulletin of the Imperial Institute. London
Bl. Inst. Fermentat. Gand	Bulletin de l'Association des Anciens Elèves de l'Institut Supérieur des Fermentations de Gand
Bl. Inst. Pin	Bulletin de l'Institut du Pin
Bl. Inst. Refrig.	Bulletin of the International Institute of Refrigeration
Bl. Jardin bot. Buit.	Bulletin du Jardin Botanique de Buitenzorg
Bl. Johns Hopkins Hosp.	[The] Bulletin of the Johns Hopkins Hospital
Bl. Mat. grasses Marseille	Bulletin des Matières Grasses de l'Institut Colonial de Marseille
Bl. nation. Res. Coun.	Bulletin of the National Research Council
Bl. phys. chem. Res. Tokyo	Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Abstracts. Tokyo
Bl. Sci. pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques
Bl. Sect. scient. Acad. roum.	Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Chim. biol.	Bulletin de la Société de Chimie Biologique
Bl. Soc. Chim. ind.	Bulletin de la Société de Chimie Industrielle
Bl. Soc. franç. Min.	Bulletin de la Société Française de Mineralogie
Bl. Soc. franç. Phot.	Bulletin de la Société Française de Photographie [⟨**16** ff.:⟩ et de Cinématographie]
Bl. Soc. ind. Mulh.	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse
Bl. Soc. mycolog.	Bulletin de la Société Mycologique de France
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société [Impériale] des Naturalistes de Moscou [Bjulleteń Moskovskogo Obščestva Ispytatelej Prirody ⟨russ.⟩]
Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.	Bulletin de la Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles
Bl. Soc. roum. Phys.	Bulletin de la Société Roumaine de Physique
Bl. Soc. Sci. Poznań	Bulletin de la Société des Amis des Sciences de Poznań
Bl. Soc. vaud. Sci.	Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Bl. Trav. Pharm. Bordeaux	Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux
Bl. Wagner Inst. Sci. Philad.	Bulletin of the Wagner Free Institute of Science of Philadelphia
Bodenk. Pflanzenernähr.	Bodenkunde und Pflanzenernährung
Bol. Inst. Med. exp. Cáncer	Boletin del Instituto de Medicina Experimental para el Estudio y Tratamiento del Cáncer
Boll. Assoc. ital. Ind.	Bolletino dell'Associazione Italiana delle Industrie, dello Zucchero e dell'Alcool
Boll. chim.-farm.	Bollettino Chimico-farmaceutico
Boll. Soc. ital. Biol.	Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale
Boll. Soc. Natural. Napoli	Bollettino della Società dei Naturalisti in Napoli
Bot. Arch.	Botanisches Archiv
Bot. Gaz.	The Botanical Gazette

Kürzung	Titel
Bot. Rev.	The Botanical Review Interpreting Botanical Progress
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie
Brauer-Hopfen-Ztg.	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung. Nürnberg
Braunk.	Braunkohle. Halle/S.
Bräuer-D'Ans	Fortschritte in der Anorganisch-chemischen Industrie ··· Herausg. von A. BRÄUER u. J. D'ANS. Berlin: Springer. 1921 ff.
Brennstoffch.	Brennstoff-Chemie
Brit. J. exp. Biol.	British Journal of Experimental Biology
Brit. J. exp. Path.	The British Journal of Experimental Pathology
Brit. med. J.	The British Medical Journal
Bulet.	Bis **25**: Buletinul Societăţii Române de Ştiinţe; **26**—**29**: Buletinul de Chimie Pură şi Aplicată Societăţii Română de Ştiinţe; **30** ff.: Buletinul de Chimie Pură şi Aplicată al Societăţii Române de Chimie. Bulletin de Chimie Pure et Appliquée de la Société Roumaine de Chimie
Bulet. Cluj	Buletinul Societăţii de Ştiinţe din Cluj. Bulletin de la Société des Sciences de Cluj, Roumanie
Bulet. Soc. chim. România	Buletinul Societăţii de Chimie din România
Bur. Stand. J. Res.	Bureau of Standards Journal of Research
C.	Chemisches Zentralblatt
Canad. Chem. J.	Canadian Chemical Journal
Canad. Chem. Met.	Canadian Chemistry and Metallurgy
Canad. J. Res.	National Research Council of Canada: Canadian Journal of Research
Caoutch. Guttap.	Le Caoutchouc et la Gutta-percha
Č. čsl. Lékárn.	Časopis Československého Lékárnictva
Cell. Ind. Tokyo	Cellulose Industry. The Journal of the Cellulose Institute, Tokyo. Abstracts from the Transactions
Cellulosech.	Cellulosechemie
Cereal Chem.	Cereal Chemistry
Ceylon J. Sci.	Ceylon Journal of Science
Chaleur Ind.	Chaleur et Industrie
Ch. Apparatur	Chemische Apparatur
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts
Chem. Age London	The Chemical Age. London
Chem. Age N. Y.	Chemical Age. New York
Chem.-Analyst	The Chemist-Analyst
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry [Review]
Chem. Bl. Chicago	The Chemical Bulletin. Chicago
Chem. China	Chemistry (China)
Chem. Color Oil Rec	The Chemical, Color & Oil Record
Chem. Engineer	The Chemical Engineer. New York
Chemicals	Chemicals. New York
Chemie	Die Chemie. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker: A
Chem. Listy	Chemické Listy pro Vědu a Průmysl
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. N.	The Chemical News and Journal of Physical {⟨**122** ff:⟩ Industrial} Science
Chem. Obzor	Chemický Obzor. Praha
Chem. Record-Age	Chemical Record-Age
Chem. Res. spec. Rep.	Department of Scientific and Industrial Research; Chemical Research: Special Reports
Chem. Reviews	Chemical Reviews. Baltimore
Chem. Trade J.	The Chemical Trade Journal and Chemical Engineer
Chem. Weekb.	Chemisch Weekblad
Ch. Fab.	Die Chemische Fabrik. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, B
Ch. I.	Die chemische Industrie [⟨**57** ff.:⟩ Nachrichten-Ausgabe]
Chim. et Ind.	Chimie et Industrie. Paris
Chim.-farm. Promyšl.	Chimiko-farmacevtičeskaja Promyšlennost' ⟨russ.⟩

Kürzung	Titel
Chimica e Ind.	La Chimica e L'Industria. Milano
Chim. tverd. Topl.	Chimija Tverdogo Topliva ⟨russ.⟩
Chin. J. Physiol.	The Chinese Journal of Physiology
Ch. Rdsch. Mitteleur. Balkan	Chemische Rundschau [⟨3ff.:⟩ für Mitteleuropa und den Balkan]
Ch. Tech.	Die Chemische Technik. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker: B
Ch. Umschau Fette	Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
Ch. Zelle Gewebe	Chemie der Zelle und Gewebe
Collect. Trav. chim. Tchécosl.	Collection des Travaux Chimiques de Tchécoslovaquie. Collection of Czechoslovak Chemical Communications
Collegium	Collegium. Darmstadt
Colloid Symp. Mon.	Colloid Symposium Monograph
Comment. biol. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Biologicae. Helsingfors
Comment. phys.-math. Helsingfors	Societas Scientiarum Fennica: Commentationes Physico-mathematicae. Helsingfors
Contrib. Boyce Thompson Inst.	Contributions from Boyce Thompson Institute
Contrib. Estudio Cienc. fís. La Plata	Universidad Nacional de la Plata: Contribución al Estudio de las Ciencias físicas y matemáticas; Serie matemático-física
C. r.	Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences
C. r. Congr. Chim. ind.	Congrès de Chimie Industrielle. Comptes Rendus
C. r. Doklady	Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.
C. r. Soc. Biol.	Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie [et de ses Filiales et Associées]
C. r. Soc. Phys. Genève	Compte rendu des Séances de la Société de Physique et l'Histoire Naturelle de Genève. Supplément aux Archives des Sciences Physiques et Naturelles
C. r. Trav. Carlsberg	Comptes Rendus des Travaux du Laboratoire [de] Carlsberg
Cuir tech.	Cuir Technique. Paris
Curr. Sci.	Current Science. Bangalore
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal
D.A.B.	Deutsches Arzneibuch (6. Ausg. Berlin 1926)
Danske Vid. Selsk. Skr.	Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Mathematisk Afdeling
Dansk Tidskr. Farm.	Dansk Tidsskrift for Farmaci
Desinf.	Desinfektion. Berlin
Doc. scient.	Documentation Scientifique. Paris
Doklady Akad. S.S.S.R.	Doklady Akademii Nauk S.S.S.R. ⟨russ.⟩. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes
Doklady ross. Akad.	Doklady Rossijskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Russie
D.R.P.	Deutsches Reichspatent
Dtsch. Apoth.-Ztg.	Deutsche Apotheker-Zeitung; ⟨vorübergehend:⟩ Standeszeitung Deutscher Apotheker
Dtsch. Arch. klin. Med.	Deutsches Archiv für Klinische Medizin
Dtsch. Essigind.	Die Deutsche Essigindustrie
Dtsch. Färber-Ztg.	Deutsche Färber-Zeitung
Dtsch. med. Wschr.	Deutsche Medizinische Wochenschrift
Dtsch. Parf.-Ztg.	Deutsche Parfümeriezeitung
Dtsch. tierärztl. Wschr.	Deutsche tierärztliche Wochenschrift
Dtsch. Wollengew.	Das Deutsche Wollen-Gewerbe
Dtsch. Z. ger. Med.	Deutsche Zeitschrift für die gesamte Gerichtliche Medizin
Dtsch. Zuckerind.	Die Deutsche Zuckerindustrie. Berlin
Dublin J. med. Sci.	The Dublin Journal of Medical Science
Dyer, Calico Printer	The Dyer, Calico Printer. Bleacher, Finisher and Textile Review

Kürzung	Titel
Dyer, Text. Printer	The Dyer, Textile Printer, Bleacher and Finisher
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
Electrotech. J.	Electrotechnical Journal. Tokyo
Endocrin.	Endocrinology. Los Angeles
Eng.	Engineering. London
Eng. Mining J.	Engineering and Mining Journal
Eng. Mining J.-Press	Engineering and Mining Journal-Press
Eng. Mining Wd.	Engineering and Mining World
E. P.	Englisches Patent
Enzymol.	Enzymologia. Haag
Erdöl Teer	Erdöl und Teer
Ergebn. Enzymf.	Ergebnisse der Enzymforschung
Ergebn. exakt. Naturwiss.	Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften
Ergebn. Physiol.	bis **34**: Ergebnisse der Physiologie; **35, 36**: Ergebnisse der Physiologie und Experimentellen Pharmakologie; **37**ff.: Ergebnisse der Physiologie, Biologischen Chemie und Experimentellen Pharmakologie
Ergebn. Vitamin-Hormonf.	Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung
Ergebn. Zahnheilk.	Ergebnisse der gesamten Zahnheilkunde
Ernährg. Pfl.	Die Ernährung der Pflanze
Exp. Stat. Rec.	U. S. Department of Agriculture: Experiment Station Record
Farbe Lack	Farbe und Lack
Farben-Ztg.	Farben-Zeitung
Farmacevtičnij Ž.	Farmacevtičnij Žurnal. Charkiv, Kiiv ⟨ukr.⟩
Farmacista ital.	Il Farmacista Italiano
Farmac. Ž. Chaŕkov	Farmacevtičeskij Žurnal. Chaŕkov ⟨russ.⟩
Farm. i. Farmakol.	Farmacija i Farmakologija ⟨russ.⟩
Faserst. Spinnpf.	[Deutsche] Faserstoffe und Spinnpflanzen
Fermentf.	Fermentforschung
Fettch. Umschau	Fettchemische Umschau
Fette, Seifen	Fette und Seifen
Finska Kemistsamf. Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden [Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja]
Fiziol. Ž.	Fiziologičeskij Žurnal S.S.S.R. ⟨russ.⟩. Journal of Physiology of U.S.S.R.
Flora	Flora oder Allgemeine Botanische Zeitung
Fol. endocrin. japon.	Folia Endocrinologica Japonica
Fol. med. Napoli	Folia Medica. Napoli
Fol. pharmacol. japon.	Folia Pharmacologica Japonica
Food Manuf.	Food Manufacture
Forh. norske Vidensk. Selsk.	Det Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandlinger
Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.	Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens
Forschungsd.	Der Forschungsdienst
Fortsch. Ch. org. Naturst.	Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe
Fortsch. Ch., Phys.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Fortsch. Landw.	Fortschritte der Landwirtschaft. Wien
Fortsch. Med.	Fortschritte der Medizin. Berlin
Fortsch. Min.	Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie. Jena
Fortsch. Therap.	Fortschritte der Therapie
F. P.	Französisches Patent
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie ⟨begründet von FRESENIUS⟩
Frdl.	Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Dargestellt von P. FRIEDLÄNDER ⟨Ab **14** fortgeführt von H. E. FIERZ-DAVID.⟩ Berlin: Springer. 1888ff.
Fruit Prod. J.	The Fruit Products Journal and American Vinegar Industry

Kürzung	Titel
Fuel	Fuel in Science and Practice
Fukuoka Acta med.	Fukuoka Ikwadaigaku Zasshi. Fukuoka Acta Medica
G.	Gazzetta Chimica Italiana
Gas-Wasserfach	Das Gas- und Wasserfach
Geneesk. Tijdsch. Nederl.-Indië	Geneeskundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Gen. Electr. Rev.	General Electric Review. Schenectady
Gesundh.-Ing.	Gesundheitsingenieur
Giorn. Biol. appl.	Giornale di Biologia Applicata alla Industria Chimica [ed Alimentare]
Giorn. Biol. ind.	Giornale di Biologia Industriale, Agraria ed Alimentare
Giorn. Chim. ind. appl.	Giornale di Chimica Industriale ed Applicata
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Glasnik chem. Društva Jugosl.	Glasnik Chemiskog Društva Kral'evine Jugoslavije. Bulletin de la Société Chimique du Royaume de Yougoslavie
Glückauf	Glückauf. Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift
Godišnik Univ. Sofia	Godišnik na Sofijskija Universitet; Fiziko-matemat. Fakultet ⟨bulg.⟩. Annuaire de l'Université de Sofia; Faculté Physico-mathématique
Gummi-Ztg.	Gummi-Zeitung
H.	HOPPE-SEYLERS Zeitschrift für Physiologische Chemie
Halle Cuirs Spl.	La Halle aux Cuirs. Supplément Technique Mensuel.
Heil-Gewürz-Pfl.	Heil- und Gewürz-Pflanzen. Mitteilungen der Deutschen Hortus-Gesellschaft
Helv.	Helvetica Chimica Acta
Helv. phys. Acta	Helvetica Physica Acta
Hospitalstid.	Hospitalstidende. København
Hvalrådets Skr.	Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo: Hvalrådets Skrifter. Scientific Results of Marine Biological Research
Ind. Chemist	The Industrial Chemist and Chemical Manufacturer
Ind. chimica	L'Industria Chimica. Il Notiziario Chimico-industriale
Ind. chimique	L'Industrie Chimique [et le Phosphate Réunis]
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry [Industrial Edition]
Ind. Eng. Chem. Anal.	,, ,, ,, ,, Analytical Edition
Ind. Eng. Chem. News	,, ,, ,, ,, News Edition
Indian J. med. Res.	The Indian Journal of Medical Research
Indian J. Phys.	Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Indian med. Gaz.	The Indian Medical Gazette
India Rubber J.	The India Rubber Journal
Ind. saccarif. ital.	L'Industria Saccarifera Italiana
Ing. Chimiste	L'Ingénieur Chimiste. Bruxelles
Ing. Vet.-Akad. Handl.	Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar
Iowa Coll. J.	Iowa State College Journal of Science
Ir. J. med. Sci.	The Irish Journal of Medical Science
Iron Age	The Iron Age
Izv. Akad. S.S.S.R.	Izvestija Akademii Nauk Sojuza Sovetskich Socialističeskich Respublik ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes. [⟨1928ff.:⟩ Otdelenie Matematičeskich i Estestvennych Nauk. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles]
Izv. biol. Inst. Perm. Univ.	Izvestija Biologičeskogo Naučno-izsledovatel'skogo Instituta i Biologičeskoj Stancii pri Permskom Gosudarstvennom Universitete ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Institut des Recherches Biologiques et de la Station Biologique a l'Université de Perm
Izv. imp. Akad. Petrog.	Izvěstija Imperatorskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences. Petrograd
Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.	Izvestija Instituta Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩. Annales de l'Institut d'Analyse Physico-chimique

Kürzung	Titel
Izv. Inst. Platiny	Izvestija Instituta po Izučeniju Platiny i drugich Blagorodnych Metallov ⟨russ.⟩. Annales de l'Institut du Platine et des autres Métaux Précieux
Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.	Izvestija Ivanovo-Voznesenskogo Politechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Institut Polytechnique à Ivanovo-Vosniesensk
Izv. jugosl. Akad.	Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti u Zagrebu: Izvješća o Raspravama Mat.-prirodoslovnoga Razreda. Académie des Sciences et des Arts des Slaves de Sud de Zagreb: Bulletin des Travaux de la Classe Mathématique et Naturelle
Izv. ross. Akad.	Izvestija Rossijskoj Akademii Nauk ⟨russ.⟩. Bulletin de l'Académie des Sciences de Russie
Izv. Sektora fiz.-chim. Anal.	Akademija Nauk S.S.S.R., Institut Obščej i Neorganičeskoj Chimii: IzvestijaSektora Fiziko-chimičeskogo Analiza ⟨russ.⟩. Institut de Chimie Générale: Annales du Secteur d'Analyse Physico-chimique
Izv. teplotech. Inst.	Izvestija Teplotechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩
Izv. ural. politech. Inst.	Izvestija Ural'skogo Politechničeskogo Instituta ⟨russ.⟩. Annales de l'Institut Polytechnique de l'Oural
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. agric. chem. Soc. Japan	Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan. Abstracts
J. agric. Res.	Journal of Agricultural Research
J. agric. Sci.	The Journal of Agricultural Science
J. am. Leather Chem. Assoc.	The Journal of the American Leather Chemists' Association
J. am. med. Assoc.	The Journal of the American Medical Association
J. am. pharm. Assoc.	Journal of the American Pharmaceutical Association
Japan. J. Chem.	Japanese Journal of Chemistry
Japan. J. med. Sci.	Japanese Journal of Medical Sciences
Japan. J. Phys.	Japanese Journal of Physics
Japan med. Wd.	The Japan Medical World [Nippon No Ikai]. Tokyo
J. asiat. Soc. Bengal	Journal of the Asiatic Society of Bengal, Science
J. Assoc. agric. Chemists	Journal of the Association of Official Agricultural Chemists
J. Bacteriol.	Journal of Bacteriology. Baltimore
Jber. chem.-tech. Reichsanst.	Jahresbericht der Chemisch-technischen Reichsanstalt
Jber. Pharm.	Jahresbericht der Pharmazie
J. Biochem. Tokyo	The Journal of Biochemistry. Tokyo
J. biol. Chem.	The Journal of Biological Chemistry
J. Bioph. Tokyo	The Journal of Biophysics. Tokyo
Jb. Radioakt. Elektr.	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
Jb. wiss. Bot.	Jahrbücher für Wissenschaftliche Botanik
J. Cancer Res.	The Journal of Cancer Research
J. chem. Educ.	Journal of Chemical Education
J. chem. Eng. China	Journal of Chemical Engineering China
J. Chemotherapy Therap.	Journal of Chemotherapy and Advanced Therapeutics
J. chem. Phys.	The Journal of Chemical Physics. Lancaster, Pa.
J. chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan
J. Chim. phys.	Journal de Chimie Physique [et Revue Générale des Colloïdes]
J. chin. chem. Soc.	Journal of the Chinese Chemical Society
J. Coll. Agric. Univ. Tokyo	Journal of the College of Agriculture, Imperial University of Tokyo {⟨12 ff.:⟩ Tokyo Imperial University}
J. Coll. Eng. Tokyo Univ.	Journal of the College of Engineering, Tokyo Imperial University
J. Coll. Sci. Univ. Tokyo	Journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo
J. Dairy Sci.	Journal of Dairy Science
J. Departm. Agric. Kyushu Univ.	Journal of the Department of Agriculture, Kyushu Imperial University
J. exp. Biol.	The Journal of Experimental Biology

Kürzung	Titel
J. exp. Medicine	The Journal of Experimental Medicine
J. Fabr. Sucre	Journal des Fabricants de Sucre
J. Fac. Eng. Tokyo Univ.	Journal of the Faculty of Engineering, Tokyo Imperial University
J. Fac. Sci. Hokkaido	Journal of the Faculty of Science, Hokkaido Imperial University
J. Fac. Sci. Univ. Tokyo	Journal of the Faculty of Science, Imperial University of Tokyo
J. Four électr.	Journal du Four Électrique [et des Industries Électrochimiques]
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und Verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung
J. gen. Physiol.	The Journal of General Physiology. Baltimore
J. Hyg.	The Journal of Hygiene. London
J. Immunol.	The Journal of Immunology
J. ind. Eng. Chem.	The Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. ind. Hyg.	The Journal of Industrial Hygiene [and Toxicology]
J. indian chem. Soc.	Journal of the Indian Chemical Society
J. indian chem. Soc. News	Industrial and News Edition of the Journal of the Indian Chemical Society
J. indian Inst. Sci.	Journal of the Indian Institute of Science
J. infect. Diseases	The Journal of Infectious Diseases
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Inst. Petr. Technol.	Journal of the Institution of Petroleum Technologists
J. Labor. clin. Med.	The Journal of Laboratory and Clinical Medicine
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Méd. Bordeaux	Journal de Médecine de Bordeaux [et du Sud-Ouest]
J. metabol. Res.	The Journal of Metabolic Research
J. Nutrit.	The Journal of Nutrition
J. Oil Col. Chem. Assoc.	Journal of the Oil and Colour Chemists' Association
J. Oil Fat Ind.	Journal of Oil and Fat Industries
J. opt. Soc. Am.	Journal of the Optical Society of America [and Review of Scientific Instruments]
J. org. Chem.	The Journal of Organic Chemistry
J. orient. Med.	Journal of Oriental Medicine
J. Path. Bact.	The Journal of Pathology and Bacteriology
J. Pharmacol. exp. Therap.	The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Als. Lorr.	Journal de Pharmacie d'Alsace et de Lorr[illegible]
J. Pharm. Belg.	Journal de Pharmacie de Belgique
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. pharm. Soc. Japan	Journal of the Pharmaceutical Society of Japan (Yakugakuzasshi)
J. phys. Chem.	The Journal of Physical Chemistry. Baltimore
J. Physiol.	The Journal of Physiology. London
J. Physiol. Path.	Journal de Physiologie et de Pathologie Générale
J. Phys. Rad.	Le Journal de Physique et le Radium. Paris
J. Phys. théor. appl.	Journal de Physique Théorique et Appliquée. Paris
J. pr.	Journal für Praktische Chemie
J. Pr. asiat. Soc. Bengal	Journal and Proceedings of the Asiatic Society of Bengal
J. Pr. Soc. N. S. Wales	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales
J. Pr. Soc. west. Australia	Journal and Proceedings of the Royal Society of Western Australia
J. Res. Bur. Stand.	Journal of Research of the National Bureau of Standards
J. Rheol.	Journal of Rheology
J. roy. tech. Coll.	The Journal of the Royal Technical College. Glasgow
J. Sci. Assoc. Vizianagaram	Journal of the Science Association, Maharajah's College. Vizianagaram
J. Sci. Hiroshima	Journal of Science of the Hiroshima University, Series A
J. Soc. Automot. Eng.	Journal of the Society of Automotive Engineers
J. Soc. chem. Ind.	bis **44**: Journal of the Society of Chemical Industry; **45** ff: Journal of the Society of Chemical Industry, Transactions [and Communications]
J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.	The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan. Supplemental Binding

Kürzung	Titel
J. Soc. Dyers Col.	The Journal of the Society of Dyers and Colourists
J. Soc. west. Australia	Journal of the Royal Society of Western Australia
J. Textile Inst.	The Journal of Textile Institute. Manchester
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie oder der Physiologischen und Pathologischen Chemie
J. Tokyo chem. Soc.	Journal of the Tokyo Chemical Society
J. Univ. Bombay	Journal of the University of Bombay
J. Urol. Baltim.	The Journal of Urology. Baltimore
J. Urol. méd.	Journal d'Urologie Médicale et Chirurgicale. Paris
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali [⟨25ff:⟩ Verwandte Salze und Erdöl]
Kansas Univ. Sci. Bl.	The Kansas University Science Bulletin
Kaučuk Rez.	Kaučuk i Rezina ⟨russ.⟩. Caoutchouc and Rubber
Kautschuk	Kautschuk. Berlin
Kimya Ann.	Kimya Annali ⟨türk.⟩ (Annales de Chimie)
Kis. Közlem.	Kisérletügyi Közlemények (Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen Ungarns)
Klepzigs Textil-Z.	Klepzigs Textil-Zeitschrift
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Koks i Chim.	Koks i Chimija ⟨russ.⟩. Koks und Chemie. Coke and Chemistry
Kō. Kwa. Za.	Kōgyō Kwagaku Zasshi (japan.) ⟨Zeitschrift der Gesellschaft für Chemische Industrie⟩
Koll. Beih.	Kolloid[chemische] Beihefte (Ergänzungshefte zur Kolloid-Zeitschrift)
Koll.-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Koll. Žu.	Kolloidnyj Žurnal ⟨russ.⟩. Colloid Journal
Kunstsd.	Die Kunstseide
Kunstsd. Zellw.	Kunstseide und Zellwolle
Kunstst.	Kunststoffe
Labor. Praktika	Laboratornaja Praktika ⟨russ.⟩. La Pratique du Laboratoire
La Nature	La Nature. Paris
Lancet	The Lancet. London
Landolt-Börnst.	LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL: Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl. Berlin: Springer. 1923*ff.*
Landw. Jb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher
Landw. Jb. Schweiz	Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz
Landw. Ztg.	FÜHLINGS Landwirtschaftliche Zeitung
Le Cancer	Le Cancer. Bruxelles
Leipz. Monatschr. Textilind.	Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie
Listy cukrovar.	Listy Cukrovarnické. V Praze
Lotos	Lotos. Naturwissenschaftliche Zeitschrift. Prag
L. V. St.	Die Landwirtschaftlichen Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile anderer Wissenschaften
Mag. chem. Folyóirat	Magyar Chemiai Folyóirat
Mag. gyógysz. Társ. Ért.	Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője [⟨3ff.:⟩ Berichte der Ungarischen Pharmazeutischen Gesellschaft]
Manufact. Chemist J.	The Manufacturing Chemist and Pharmaceutical, Cosmetic and Photographic Trade Journal ⟨bzw. Nachfolger mit geringen Titeländerungen⟩
Maslob. žir. Delo	Maslobojno-žirovoe Delo ⟨russ.⟩
Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.	Mathematisk-fysiske Meddelelser udgivne af det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab
Mat. természettud. Értesitö	Matematikai és Természettudományi Értesitö. A Magyar Tudományos Akadémia III. Osztályának Folyóirata. Mathematischer u. Naturwissenschaftlicher Anzeiger d. Ungarischen Akademie der Wissenschaften

Kürzung	Titel
Med. Ch. I. G.	Medizin und Chemie. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie A.G.
Medd. Carlsberg	Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet
Medd. Ing. Vet. Akad.	Ingeniörs Vetenskaps Akademien: Meddelanden
Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.	Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut
Meded. Rijksinst. pharmacoth. Onderzoek	Mededeelingen van het Rijks-Instituut voor Pharmacotherapeutisch Onderzoek
Med. Klinik	Medizinische Klinik
Med. Welt	Die Medizinische Welt. Berlin
Melliand Textilb.	**1**—**3**: Textilberichte über Wissenschaft, Industrie und Handel ⟨Hrsg. v. MELLIAND⟩ **4**ff: MELLIAND[s] Textilberichte
Mém. Acad. Belg. 8⁰	Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences: Mémoires. Collection in —8⁰.
Mém. Acad. Inst. France	Mémoires de l'Académie [Royale] des Sciences de l'Institut [Impérial] de France
Mem. Accad. Ital.	Reale Accademia d'Italia: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Accad. Lincei	Atti della Reale Accademia [Nazionale] dei Lincei: Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Mem. Coll. Agric. Kyoto	Memoirs of the College of Agriculture, Kyoto Imp. University, Chemical Series
Mem. Coll. Sci. Eng. Kyoto	Memoirs of the College of Science and Engineering (Kyoto Imperial University)
Mem. Coll. Sci. Kyoto	Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University
Mém. Poud.	Mémorial des Poudres
Mem. Pr. Manchester Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society (Manchester Memoirs)
Mem. Ryojun Coll. Eng.	Memoirs of the Ryojun College of Engineering
Mercks Jber.	E. MERCKs Jahresbericht über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie
Metal Ind. London	The Metal Industry. London
Metall Erz	Metall und Erz. Halle (S.)
Metan	Metan. Lwów
Mikroch.	Mikrochemie. Wien
Mikroch. Acta	Mikrochimica Acta
Milchwirtsch. Forsch.	Milchwirtschaftliche Forschungen
Milchwirtsch. Zbl.	Milchwirtschaftliches Zentralblatt. [Wissenschaftliche Beilage zur Milch-Zeitung]
Militärw. tech. Mitt. Wien	Militärwissenschaftliche und Technische Mitteilungen. Wien
Mining Met.	Mining and Metallurgy
Min. Mag.	The Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society
Min. petrogr. Mitt.	Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, Abt. B: Mineralogische und Petrographische Mitteilungen
Min. Yearb. Bur. Mines	Department of the Interior, Bureau of Mines: Minerals Yearbook. Washington
Mitt. Braunk.-Forschg. Berl.	Mitteilungen der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin
Mitt. dtsch. Materialpr.-Anst.	Mitteilungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten
Mitt. Kaliforsch.-Anst.	Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt G.m.b.H.
Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau	Mitteilungen aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstitut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft in Breslau
Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Travaux de Chimie Alimentaire et d'Hygiène
Mitt. Materialpr. Berl.	Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt [⟨**41** ff.:⟩ und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung] zu Berlin-Dahlem

Kürzung	Titel
Mitt. med. Ges. Okayama	Okayama-Igakkai-Zasshi [Mitteilungen der Medizinischen Gesellschaft zu Okayama]
Mod. Plastics	Modern Plastics
Monath. Seide Kunstsd.	Monatshefte für Seide und Kunstseide
Monatschr. Kinderheilk.	Monatsschrift für Kinderheilkunde
Monatschr. Textilind.	Monatschrift für Textil-Industrie
Monit. Prod. chim.	Le Moniteur des Produits Chimiques
Monit. scient.	Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville
Monthly Bl. agric. Sci.	International Institute of Agriculture: Monthly Bulletin of Agricultural Science and Practice. Reprint from the International Review of Agriculture
Münch. med. Wschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. Akad. Göttingen	Nachrichten von der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen (Sozietät der Reichsakademie), Mathematisch-physikalische Klasse
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen	Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse
Nation. Cent. Univ. Sci. Rep.	National Central University Science Reports
Nation. Petr. News	National Petroleum News
Nature	Nature. London
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Natuurw. Tijdsch.	Natuurwetenschappelijk Tijdschrift
N. Cim.	Il Nuovo Cimento
Nederl. Tijdsch. Geneesk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde
Nederl. Tijdsch. Natuurk.	Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
Neft. Chozjajstvo	Neftjanoe [i Slancevoe] Chozjajstvo ⟨russ.⟩
Nitrocell.	Nitrocellulose
Norsk geol. Tidskr.	Norsk Geologisk Tidsskrift
Nouv. Chim.	Nouvelles de la Chimie
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar, A: Matematik och Naturvetenskap
Öle, Fette, Wachse	Öle, Fette, Wachse [⟨1936 Nr. 7ff.:⟩ Seife, Kosmetik]
Öl-Fett-Ind.	Die Öl- und Fettindustrie. Wien
Öl-Fett-Ztg.	Allgemeine Öl- und Fettzeitung
Öl Kohle	Öl und Kohle [⟨1935ff.:⟩ vereinigt mit Erdöl und Teer]
Öst. bot. Z.	Österreichische Botanische Zeitschrift
Öst. Chemiker-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Öst.-ung. Z. Zuckerind. Landw.	Österreichisch-Ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Oil Fat Ind.	Oil and Fat Industries
Oil Gas J.	The Oil and Gas Journal
Oil Soap	Oil and Soap
Oklahoma agric. Exp. Stat. Bl.	Oklahoma Agricultural Experiment Station: Bulletin
Onderstepoort J.	The Onderstepoort Journal of Veterinary Science and Animal Industry
Org. Synth.	Organic Syntheses, New York. Deutsche Ausgabe, Braunschweig
Paper Trade J.	Paper Trade Journal
Papierf.	Der Papier-Fabrikant. Wochenausgabe. Techn.-wissensch. Teil
Parf. France	Les Parfums de France
Parf. mod.	La Parfumerie Moderne
Parfümeur Augsb.	Der Parfümeur. Beiblatt zur Seifensieder-Zeitung. Augsburg
Parf.-Ztg. Wien	Parfümerie-Zeitung. Wien
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland
Perfum. essent. Oil Rec.	Perfumery and Essential Oil Record
Period. Min.	Periodico di Mineralogia

Kürzung	Titel
Petr.	Petroleum. Berlin
Petr. Age	Petroleum Age [and Service Station Merchandising]. Chicago, New York
Petr. Mag.	Petroleum Magazine. Chicago
Petr. Technol.	Petroleum Technology. York, Pa.
Petr. Times	The Petroleum Times
Pflügers Arch. Physiol.	PFLÜGERS Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere
Pharmacia	Pharmacia. Reval
Pharm. Acta Helv.	Pharmaceutica Acta Helvetiae
Pharm. Ber.	Pharmazeutische Berichte. Leverkusen, I. G. Farbenind.
Pharm. J.	The Pharmaceutical Journal [and Pharmacist]
Pharm. Monath.	Pharmazeutische Monatshefte ⟨Beilage zu: Pharmazeutische Post⟩
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Pharm. Presse	Pharmazeutische Presse
Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indië	Pharmaceutisch Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië
Pharm. Weekb.	Pharmaceutisch Weekblad voor Nederland
Pharm. Ztg.	[Die Deutsche] Pharmazeutische Zeitung
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre
Philippine J. Sci.	The Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phot. Ind.	Die Photographische Industrie
Phot. J.	The Photographic Journal
Phot. Korresp.	Photographische Korrespondenz
Physica	1—13: Physica. Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde Fortgesetzt als: Physica. Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Série IV A ⟨1 = 1934⟩
Phys. Rev.	The Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift. Leipzig
Physiol. Rev.	Physiological Reviews. Baltimore
Planta	Planta. Archiv für Wissenschaftliche Botanik = Zeitschrift für Wissenschaftliche Biologie, Abt. E
Plant Physiol.	Plant Physiology
Policl., Sez. prat.	Policlinico, Sezione Pratica. Roma
Pr. Acad. Tokyo.	Proceedings of the Imperial Academy. Tokyo
Prace Komisji lekar. Poznań	Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk: Prace Komisji Lekarskiej
Pr. Akad. Amsterdam	Koninklijke [Nederlandsche] Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Proceedings [of the Section of Sciences]
Praktika Athen	Praktika tes Akademias Athenon
Pr. am. Acad. Arts Sci.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences
Pr. Cambridge phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society. London
Pr. Durham phil. Soc.	Proceedings of the University of Durham Philosophical Society
Pr. Indiana Acad.	Proceedings of the Indiana Academy of Science
Pr. indian Acad.	Proceedings of the Indian Academy of Sciences
Pr. indian Assoc. Cult. Sci.	Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science
Pr. irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Leeds phil. lit. Soc.	Proceedings of the Leeds Philosophical and Literary Society, Scientific Section
Pr. nation. Acad. India	Proceedings of the National Academy of Sciences, India
Pr. nation. Acad. USA.	Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
Pr. nova scot. Inst.	Proceedings of the Nova Scotian Institute of Science
Promyšl. org. Chim.	Promyšlennost' Organičeskoj Chimii ⟨russ.⟩
Protopl.	Protoplasma

Kürzung	Titel
Pr. phys.-math. Soc. Japan	Proceedings of the Physico-mathematical Society of Japan. Nippon Suugaku Buturigakkwai Kizi
Pr. phys. Soc. London	Proceedings of the Physical Society [of] London
Pr. roy. canad. Inst.	Proceedings of the Royal Canadian Institute
Pr. roy. Inst. Gr. Britain	Proceedings of the Royal Institution of Great Britain
Pr. roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society. London
Pr. roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Pr. roy. Soc. Med.	Proceedings of the Royal Society of Medicine
Pr. roy. Soc. Queensland	Proceedings of the Royal Society of Queensland
Pr. roy. Soc. Victoria	Proceedings of the Royal Society of Victoria
Pr. Soc. biol. Chemists India	Proceedings of the Society of Biological Chemists (India)
Pr. Soc. exp. Biol. Med.	Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine
Pr. Trans. nova scot. Inst.	The Proceedings and Transactions of the Nova Scotian Institute of Science
Przeg. chem.	Przegląd Chemiczny
Przem. chem.	Przemysł Chemiczny
Publ. Carnegie Inst.	Carnegie Institution of Washington: Publications
Publ. Health Rep.	Treasury Dep. U. S. Public Health Service: Public Health Reports
Quart. J. exp. Physiol.	Quarterly Journal of Experimental Physiology
Quart. J. indian chem. Soc.	Quarterly Journal of the Indian Chemical Society
Quart. J. Pharm. Pharmacol.	Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology, incorporating the Year Book of Pharmacy
Quím. Ind.	Química e Industria
R.	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas [et de Belgique]
R. A. L.	Bis [6] **29**: Atti della Reale Accademia [Nazionale] dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali: Rendiconti; [7] **1** ff.: Atti della Reale Accademia d'Italia: Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali
Rasāyanam	Rasāyanam (Journal for the Progress of Chemical Science)
Rass. Clin. Terap.	Rassegna di Clinica, Terapia e Scienze Affini
Rayon Rec.	The Rayon Record
Rayon Textile Monthly	Rayon Textile Monthly
Rec. Trav. bot. néerl.	Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais
Rend. Accad. Sci. fis. Napoli	Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche (Classe della Società Reale di Napoli)
Rend. Fac. Sci. Cagliari	Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari
Rend. Ist. lomb.	Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere: Rendiconti
Rev. brasil. Chim.	Revista Brasileira de Chimica (Sciencia & Industria) (São Paulo)
Rev. Chim. ind.	La Revue de Chimie Industrielle
Rev. Chim. ind. Monit. scient.	La Revue de Chimie Industrielle et Le Moniteur Scientifique Quesneville Réunis
Rev. Chim. pura appl.	Revista de Chimica Pura e Applicada. [Revista de Química Pura e Aplicada]. Porto
Rev. Fac. Cienc. quím.	Revista de la Facultad de Ciencias Químicas (Univ. Nacional de La Plata)
Rev. Fac. Sci. Istanbul	Istanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Mecmuasi. Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul
Rev. gén. Bot.	Revue Générale de Botanique
Rev. gén. Caoutch.	Revue Générale du Caoutchouc
Rev. gén. Colloïdes	Revue Générale des Colloïdes et de leurs Applications Industrielles
Rev. gén. Mat. col.	Revue Générale des Matières Colorantes, de la Teinture, de l'Impression [du Blanchiment] et des Apprêts
Rev. gén. Mat. plast.	Revue Générale des Matières Plastiques
Rev. gén. Sci. pures appl.	Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées
Rev. Marques, Parf. France	Revue des Marques. Parfums de France

Kürzung	Titel
Rev. méd. Suisse rom.	Revue Médicale de la Suisse Romande
Rev. Parf.	Revue de la Parfumerie et des Industries s'y rattachant
Rev. phys. Chem. Japan	Review of Physical Chemistry of Japan
Rev. Prod. chim.	La Revue des Produits Chimiques [et l'Actualité Scientifique réunies]
Rev. Quím. Farm.	Revista de Química e Farmacia. Rio de Janeiro
Rev. scient.	Revue Scientifique [Revue Rose Illustrée]
Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz.	La Ricerca Scientifica ed il Progresso Tecnico nell'Economia Nazionale
Riechstoffind.	Riechstoffindustrie [und Kosmetik]
Rinascenza med.	Rinascenza Medica (Rassegna di Medicina Biologica). Napoli
Riv. ital. Essenze Prof.	Rivista Italiana delle Essenze e Profumi {⟨1932ff.:⟩ delle Essenze, dei Profumi e delle Piante Officinali}
Roczniki Chem.	Roczniki Chemji [(Annales Societatis Chimicae Polonorum)]
Roczniki Farm.	Roczniki Farmacji
Roczniki Nauk roln.	Roczniki Nauk Rolniczych [⟨Vol. **13** ff.⟩ i Leśnych]. Polish Agricultural and Forest Annual
Rubber Chem. Technol.	Rubber Chemistry and Technology
Russa	Revue Universelle des Soies et des Soies Artificielles „Russa"
Russ. fiziol. Ž.	Russkij Fiziologičeskij Žurnal ⟨russ.⟩. Russian Physiological Journal
Sammlg. Vergiftungsf.	[FÜHNER-WIELANDS] Sammlung von Vergiftungsfällen
Sber. Akad. Wien	Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Wien
Sber. bayr. Akad.	Sitzungsberichte der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Bayrischen Akademie der Wissenschaften
Sber. Ges. Naturwiss. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg
Sber. Heidelb. Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse
Sber. naturf. Ges. Rostock	Sitzungsberichte und Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Rostock
Sber. phys.-med. Ges. Würzburg	Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg
Sber. preuß. Akad.	Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften [zu Berlin], Physikalisch-mathematische Klasse
Sborník čsl. Akad. zeměd.	Sborník Československé Akademie Zemědělské. Annalen der Tschechoslowakischen Akademie der Landwirtschaft
Sbornik Rabot Chim.	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Naučno-issledovatel'skich Institutov N.T.U.: Sbornik Rabot po Chimii ⟨russ.⟩. Transactions of the Scientific Institute of the S.-T. D.: Papers on Chemistry
Sbornik Rabot chim. Inst. Karpov	Naučno-techničeskoe Upravlenie V. S. N. Ch.: Sbornik Rabot Chimičeskogo Instituta N.T.U.V.S.N.Ch. imeni Karpova ⟨russ.⟩
Schmerz	1: Der Schmerz; 2ff.: Schmerz, Narkose, Anästhesie
Schultz Tab.	GUSTAV SCHULTZ: Farbstofftabellen. 7. Aufl. von LUDWIG LEHMANN. Leipzig. Bd. I, 1931. Bd. II, 1932. Erg.-Bd. I, 1934. Erg.-Bd. II, 1939.
Schweiz. Apoth.-Ztg.	Schweizerische Apotheker-Zeitung. Journal Suisse de Pharmacie. Giornale Svizzero di Farmacia
Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat.	Schweizer Archiv für Neurologie und Psychiatrie. Archives Suisses de Neurologie et de Psychiatrie. Archivio Svizzero di Neurologia e Psychiatria
Schweiz. med. Wschr.	Schweizerische Medizinische Wochenschrift
Schweiz. P.	Schweizer Patent
Schweiz. Wschr. Ch. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie
Sci.	Science. New York
Sci. Culture	Science and Culture. Calcutta
Scient. J. roy. Coll. Sci.	The Scientific Journal of the Royal College of Science. London
Scient. Pap. Bur. Stand.	Department of Commerce and Labor: Scientific Papers of the Bureau of Standards. Washington

Kürzung	Titel
Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.	Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Tokyo
Scient. Pr. roy. Dublin Soc.	The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society
Sci. pharm.	Scientia Pharmaceutica <Beilage zu: Pharmazeutische Presse>. Wien
Sci. Rep. Inst. infect. Diseases	Scientific Reports from the Government Institute for Infectious Diseases. Tokyo
Sci. Rep. Tôhoku Univ.	The Science Reports of the Tôhoku Imperial University
Sci. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku	Science Reports of the Tokyo Bunrika Daigaku (Tokyo University of Literature and Science)
Seide	Seide. Krefeld
Seife	Die Seife. Wien
Seifens.-Ztg.	Seifensieder-Zeitung
Semana méd.	La Semana Médica. Buenos Aires
Silk J.	The Silk Journal
Silk J. Rayon Wd.	Silk Journal and Rayon World
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Soc.	Journal of the Chemical Society. London
Soil Sci.	Soil Science. Baltimore
Soobšč. nau.-tech. Rab.	Soobščenija o Naučno-techničeskich Rabotach v Respublike <russ.>
Sperim.	Lo Sperimentale. Archivio di Biologia Normale e Patologica
Spisy lék. Fak. Mas. Univ.	Spisy Lékařské Fakulty Masarykovy University, Brno. Publications de la Faculté de Médecine
Spisy přírodov. Karl. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Karlovy University. Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Charles. Praha
Spisy přírodov. Mas. Univ.	Spisy vydávané Přírodovědeckou Fakultou Masarykovy University. Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk. Brno
Sprawozd. Chemji Higjeny	Sprawozdania z Prac Działu Chemji Państwowego Zakładu Higjeny. Bulletin des Travaux du Département de Chimie de l'Institut d'Hygiène d'État
Sprawozd. Inst. farm.	Sprawozdania z Prac Państwowego Instytutu Farmaceutycznego. Bulletin des Travaux de l'Institut Pharmaceutique de l'État
Sprawozd. Tow. fizycz.	Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Comptes Rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique
Stahl Eisen	Stahl und Eisen
Staz. sperim. agrar. ital.	Le Stazione Sperimentali Agrarie Italiane
Südd. Apoth.-Ztg.	Süddeutsche Apotheker-Zeitung
Suomen Kem.	Suomen Kemistilehti [Acta Chemica Fennica]
Svensk farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift
Svensk kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Sv. Vet.-Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar
Tabač. Promyšl.	Tabačnaja Promyšlennost' SSSR <russ.>
Tech. Bl. N.Y. State agric. Exp. Station	New York State Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Tech. Bl. Oklahoma agric. exp. Station	Oklahoma Agricultural and Mechanical College; Agricultural Experiment Station: Technical Bulletin
Technol. Rep. Tôhoku Univ.	The Technology Reports of the Tôhoku Imperial University. Sendai
Tech. Pap. Bur. Mines	Department of the Interior, Bureau of Mines: Technical Paper. Washington
Teintex	Teintex. Paris
Tekn. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm
Terapevt. Arch.	Terapevtičeskij Archiv <russ.>
Textile Colorist	Textile Colorist. New York
Textile Forschg.	Textile Forschung
Textile Wd.	Textile World. New York
Therap. Gegenw.	Therapie der Gegenwart
Therap. Halbmonath.	Therapeutische Halbmonatshefte
Therap. Monath.	Therapeutische Monatshefte

Kürzung	Titel
Tidskr. Kjemi Bergv.	Tidsskrift för Kjemi og Bergvesen
Tierernähr.	Die Tierernährung. Leipzig
Tôhoku J. exp. Med.	The Tôhoku Journal of Experimental Medicine
Trans. am. electroch. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society
Trans. electroch. Soc.	Transactions of the Electrochemical Society. Washington
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Trans. Inst. Rubber Ind.	Transactions of the Institution of the Rubber Industry
Trans. Kansas Acad.	Transactions of the Kansas Academy of Science
Trans. opt. Soc.	Transactions of the Optical Society. London
Trans. Pr. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New Zealand Institute
Trans. roy. Soc. Canada	Proceedings and Transactions of the Royal Society of Canada: Transactions of the Royal Society of Canada
Trans. roy. Soc. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edinburgh
Trans. roy. Soc. New Zealand	Transactions and Proceedings of the Royal Society of New Zealand
Trans. roy. Soc. S. Africa	Transactions of the Royal Society of South Africa
Trudy chim.-farm. Inst.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Naučnogo Chimiko-farmacevtičeskogo Instituta <russ.> [Transactions of the Scientific Chemical-pharmaceutical Institute]
Trudy Inst. č. chim. Reakt.	Naučno-techničeskij Otdel V.S.N.Ch.: Trudy Instituta Čistych Chimičeskich Reaktivov <russ.>. Transactions of the Institute for Pure Reagents
Trudy Inst. prikl. Chim.	Naučno-techničeskoe Upravlenie V.S.N.Ch.: Trudy Gosudarstvennogo Instituta Prikladnoj Chimii <russ.>. Transactions of the State Institute of Applied Chemistry
Trudy jubil. Mendeleev. S.	Trudy Jubilejnogo Mendeleevskogo S-ezda <russ.>. Travaux du Congrès Mendeleev
Trudy Mendeleev. S.	Trudy Vsesojuznogo Mendeleevskogo S-ezda po Teoretičeskoj i Prikladnoj Chimii
Trudy sibirsk. sel'skochoz. Akad.	Trudy Sibirskoj Sel'skochozjajstvennoj Akademii <russ.>. Transactions of the Siberian Akademy of Agriculture and Forestry
Trudy vitamin. Inst.	Trudy Vsesojuznogo Naučno-issledovatel'skogo Vitaminnogo Instituta Narkompiščeproma S.S.S.R. <russ.>. Proceedings of the Scientific Institute for Vitamin Research of the People's Commissariat for Food Industry of the U.S.S.R.
Uč. Zap. Mosk. Univ.	Moskovskij Gosudarstvennyj Universitet: Učenyja Zapiski, Otděl Fiziko-matematičeskij <russ.>
Uč. Zap. Saratov. Univ.	Učenye Zapiski Saratovskogo Gosudarstvennogo imeni Černyševskogo Universiteta, Fiziko-techničeskoe i Estestvennoe Otdelenija <russ.>
Ukr. biochem. Ž.	Ukraïnskij Biochemičnij Žurnal <ukr.>. The Ukrainian Biochemical Journal
Ukr. chemič. Ž.	Ukraïnskij Chemičnij Žurnal, Naukova Častina <ukr.>. Journal Chimique de l'Ukraïne, Partie Scientifique
Umschau	Die Umschau [<31 ff.:> in Wissenschaft und Technik]
Univ. Izv. Kiev	Kievskija Universitetskija Izvěstija <bzw.> Universitetskija Izvěstija <russ.>. Kiev
Univ. Kansas Sci. Bl.	University of Kansas Science Bulletin
Univ. Philippines Sci. Bl.	University of the Philippines Natural and Applied Science Bulletin
Uppsala Läkaref. Förh.	Uppsala Läkareförening Förhandlingar
Uspechi Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija G:] Uspechi Chimii <russ.>
Uspechi Fiz.	Uspechi Fizičeskich Nauk <russ.>
Verh. Akad. Amsterdam	Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Natuurkunde. Amsterdam
Verh. dtsch. phys. Ges.	Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
Verh. Ges. dtsch. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
Verh. phys.-med. Ges. Würzburg	Verhandlungen der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg

Kürzung	Titel
Veröff. wiss. Zentrallab. Agfa	Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der Photographischen Abteilung — Agfa — der I. G. Farbenindustrie A.G.
Versl. Akad. Amsterdam	Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: ⟨1897—1924:⟩ Verslag[en] van den Gewone Vergaderingen der Wis-en natuurkundige Afdeeling, ⟨1925ff.:⟩ Verslag van de Gewone Vergadering der Afdeeling Natuurkunde
Versl. Meded. Akad. Amsterdam	Verslagen en Mededeelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Afdeeling Letterkunde. Amsterdam
Věstník čes. Spol. Nauk	Věstník [Královské] České Společnosti Nauk. Sitzungsberichte der [Kgl.] Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften [⟨1918 ff.:⟩ Mémoires de la Société des Sciences de Bohème]: Třída ⟨II.⟩ Mathematicko-přírodovědecká. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse [Classe des Sciences]
Virch. Arch. path. Anat.	[VIRCHOWS] Archiv für Pathologische Anatomie und Physiologie und für Klinische Medizin
Vjschr. naturf. Ges. Zürich	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich
Vrač. Dělo	Vračebnoe Dělo ⟨russ.⟩
Wasser Gas	Wasser und Gas
Wiadom. farm.	Wiadomości Farmaceutyczne
Wien. klin. Wschr.	Wiener Klinische Wochenschrift
Wien. med. Wschr.	Wiener Medizinische Wochenschrift
Wien. pharm. Wschr.	Wiener Pharmazeutische Wochenschrift
Wiss. Ind.	Wissenschaft und Industrie
Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.	Wissenschaftliche Mitteilungen der Österreichischen Heilmittelstelle
Wiss. Veröff. Siemens	Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern {⟨1935ff.:⟩ aus den Siemens-Werken}
Wochbl. Papierf.	Wochenblatt für Papierfabrikation
Wschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei
Z.	Zeitschrift für Chemie [⟨1860—1864:⟩ und Pharmacie]
Zahnärztl. Rdsch.	Zahnärztliche Rundschau
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für Angewandte Chemie [⟨26—34:⟩ Aufsatzteil]
Z. angew. Entomol.	Zeitschrift für Angewandte Entomologie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für Anorganische [⟨92ff.:⟩ und Allgemeine] Chemie
Zavod. Labor.	Zavodskaja Laboratorija ⟨russ.⟩
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie. München
Zbl. Agrikulturch.	BIEDERMANNS Zentralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb
Zbl. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten
Zbl. Gewerbehyg.	Zentralblatt für Gewerbehygiene [⟨8 ff:⟩ und Unfallverhütung]
Zbl. Gynäkol.	Zentralblatt für Gynäkologie
Zbl. inn. Med.	Zentralblatt für Innere Medizin. Leipzig
Zbl. Min.	Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie
Zbl. Physiol.	Zentralblatt für Physiologie
Zbl. Zuckerind.	Centralblatt für die Zuckerindustrie
Z. Bot.	Zeitschrift für Botanik
Z. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen
Ž. chim. Promyšl.	Žurnal Chimičeskoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩
Z. dtsch. Öl-Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Ž. ėksp. Biol.	Žurnal ėksperimental'noj Biologii [i Mediciny] ⟨russ.⟩
Ž. ėksp. teor. Fiz.	[Fizičeskij Žurnal, A:] Žurnal Ėksperimental'noj i Teoretičeskoj Fiziki ⟨russ.⟩
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie
Zellst. Pap.	Zellstoff und Papier
Z. exp. Med.	Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin
Z. exp. Path. Therap.	Zeitschrift für Experimentelle Pathologie und Therapie

Kürzung	Titel
Ž. fiz. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija V:] Žurnal Fizičeskoj Chimii ⟨russ.⟩. [Journal of Physical Chemistry]
Z. Hyg. Inf.-Kr.	Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten
Z. Immunitätsf. Therap.	Zeitschrift für Immunitätsforschung und Experimentelle Therapie
Z. Kälteind.	Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie
Z. Kinderheilk.	Zeitschrift für Kinderheilkunde
Z. klin. Med.	Zeitschrift für Klinische Medizin
Z. Kr.	**1—55**: Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie **56—72**: Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie **73** ff.: desgl. mit Zusatz: Abt. A der Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie
Z. Krebsf.	Zeitschrift für Krebsforschung
Z. Kr. Ref.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie; Referatenteil
Z. Kr. Strukturber.	Zeitschrift für Kristallographie; Strukturbericht
Z. med. Ch.	Zeitschrift für Medizinische Chemie
Z. Mühlenw.	Zeitschrift für das gesamte Mühlenwesen
Z. Naturwiss.	Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft einschließlich Naturphilosophie und Geschichte der Naturwissenschaft und Medizin
Ž. obšč. Chim.	Chimičeskij Žurnal, Serija A: Žurnal Obščej Chimii ⟨russ.⟩. [Journal of General Chemistry]
Z. öff. Ch.	Zeitschrift für Öffentliche Chemie
Z. öst. Apoth.-Verein	Zeitschrift des Allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereines, „Österreichische Zeitschrift für Pharmazie"
Z. Pflanzenernähr.	**1—7**: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung **8—45**: Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde
Z. Phys.	Zeitschrift für Physik. Braunschweig-Berlin
Z. phys.-chem. Materialf.	Zeitschrift für Physikalisch-chemische Materialforschung. Prag
Z. Pilzk.	Zeitschrift für Pilzkunde
Ž. prikl. Chim.	[Chimičeskij Žurnal, Serija B:] Žurnal Prikladnoj Chimii ⟨russ.⟩. [Journal of Applied Chemistry]
Ž. prikl. Fiz.	Žurnal Prikladnoj Fiziki ⟨russ.⟩. Journal of Applied Physics
Ž. rezin. Promyšl.	Žurnal Rezinovoj Promyšlennosti ⟨russ.⟩. Journal of the Rubber Industry (U.S.S.R.)
Z. Schieß-Sprengstoffw.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie
Z. tech. Biol.	Zeitschrift für Technische Biologie
Ž. tech. Fiz.	[Fizičeskij Žurnal, B:] Žurnal Techničeskoj Fiziki ⟨russ.⟩
Z. tech. Phys.	Zeitschrift für Technische Physik
Z. Textilind.	Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie
Z. Tierzüchtg.	Zeitschrift für Tierzüchtung und Züchtungsbiologie
Z. Unters. Lebensm.	Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. Verein dtsch. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie, Technischer Teil
Z. Vitaminf.	Zeitschrift für Vitaminforschung. Bern
Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind.	Zeitschrift der Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie, Technischer Teil
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie
Zymol. Chim. Coll.	Zymologica e Chimica dei Colloidi ⟨Vol. **1** und ab Vol. **15**⟩; ⟨ab **2**, Nr. 2:⟩ Zymologica, Chimica dei Colloidi e degli Zuccheri
Z. Zuckerind. Böh.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen
Z. Zuckerind. Čsl.	Zeitschrift für [die] Zuckerindustrie der Čechoslovakischen Republik
Ж.	Žurnal Russkogo Fiziko-chimičeskogo Obščestva ⟨russ.⟩

Zeittafel für die wichtigsten Zeitschriften.

	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913
A.	314—319	320—325	326—329	330—337	338—343	344—350	351—357	358—363	364—371	372—377	378—385	386—394	395—401
A. ch.	[7] 22—24	25—27	28—30	[8] 1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30
Am.	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40	41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50
Am. Soc.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Ann. Phys.	[4] 4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36	37—39	40—42
Ar.	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251
B.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
Biochem. J.						1	2	3	4		5	6	7
Bio. Z.						1	2—6	7—14	15—22	23—29	30—37	38—47	48—57
Bl.	[3] 25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	[4] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14
Chem. N.	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104	105. 106	107. 108
Ch. Z.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
C. r.	132. 133	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145	146. 147	148. 149	150. 151	152. 153	154. 155	156. 157
Fr.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
G.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
H.	31—33	34—36	37—39	40—42	43—46	47—49	50—53	54—57	58—63	64—69	70—75	76—82	83—88
J. ind. Eng. Chem.									1	2	3	4	5
J. biol. Chem.						1	2. 3	4	5. 6	7	8. 9	10—12	13—16
J. Chim. phys.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
J. Pharm. Chim.	[6] 13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[7] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8
J. phys. Chem.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
J. pr.	[2] 63. 64	65. 66	67. 68	69. 70	71. 72	73. 74	75. 76	77. 78	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88
J. Soc. chem. Ind.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
M.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Ph. Ch.	36—38	39—41	42—46	47—49	50—53	54—56	57—60	61—64	65—69	70—74	75—77	78—80	81—85
Phys. Rev.	[1] 12. 13	14. 15	16. 17	18. 19	20. 21	22. 23	24. 25	26. 27	28. 29	30. 31	32. 33	34. 35	[2] 1. 2
Pr. roy. Soc. [A]	67. 68	69. 70	71	72. 73	74—76	77	78. 79	80. 81	82	83	84. 85	86. 87	88
R.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
R. A. L.	[5] 10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Soc.	79. 80	81. 82	83. 84	85. 86	87. 88	89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99. 100	101. 102	103. 104
Z. ang. Ch.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Z. anorg. Ch.	26—28	29—32	33—37	38—42	43—47	48—51	52—55	56—60	61—64	65—68	69—72	73—78	79—83
Z. Kr.	34	35. 36	37	38. 39	40	41	42. 43	44. 45	46	47	48. 49	50	51. 52
Ж.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45

	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926
A.	402—406	407—410	411	412. 413	414—417	418. 419	420. 421	422—425	426—429	430—434	435—440	441—445	446—450
A. ch.	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Am. Soc.	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Ann. Phys.	[4] 43—45	46—48	49—51	52—54	55—57	58—60	61—63	64—66	67—69	70—72	73—75	76—78	79—81
Ann. Physique	[9] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[10] 1. 2	3. 4	5. 6
Ar.	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	1924	1925	1926
B.	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Biochem. J.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Bio. Z.	58—67	68—71	72—77	78—84	85—92	93—100	101—112	113—125	126—133	134—143	144—154	155—166	167—179
Bl.	[4] 15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39. 40
Chem. N.	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117	118. 119	120. 121	122. 123	124. 125	126. 127	128. 129	130. 131	132. 133
Ch. Z.	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
C. r.	158. 159	160. 161	162. 163	164. 165	166. 167	168. 169	170. 171	172. 173	174. 175	176. 177	178. 179	180. 181	182. 183
Fr.	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62. 63	64	65. 66	67—69
G.	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
H.	89—92	93—95	96. 97	98—100	101—103	104—107	108—111	112—117	118—123	124—131	132—141	142—150	151—161
Helv.					1	2	3	4	5	6	7	8	9
J. ind. Eng. Chem.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
J. biol. Chem.	17—19	20—23	24—28	29—32	33—36	37—40	41—44	45—49	50—54	55—57	58—61	62—66	67—71
J. Chim. phys.	12	13	14	15	16	17	18	19		20	21	22	23
J. Pharm. Chim.	[7] 9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30	[8] 1. 2	3. 4
J. phys. Chem.	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
J. pr.	[2] 89. 90	91. 92	93. 94	95. 96	97. 98	99	100	101—103	104—105	106	107. 108	109—111	112—114
J. Soc. chem. Ind.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
M.	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Ph. Ch.	86—88	89—90	91		92	93	94—96	97—99	100—102	103—107	108—113	114—118	119—124
Phys. Rev.	[2] 3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28
Pr. roy. Soc. [A]	89. 90	91	92	93	94	95	96. 97	98. 99	100. 101	102—104	105. 106	107—109	110—112
R.	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
R. A. L.	[5] 23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	[6] 1. 2	3. 4
Soc.	105. 106	107. 108	109. 110	111. 112	113. 114	115. 116	117. 118	119. 120	121. 122	123. 124	125. 126	127. 128	1926
Z. ang. Ch.	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Z. anorg. Ch.	84—89	90—93	94—98	99—101	102—104	105—108	109—114	115—119	120—125	126—131	132—141	142—149	150—158
Z. Kr.	53	54					55		56	57. 58	59. 60	61. 62	63. 64
Ж.	46	47	48	49		51	50. 52	53			54. 55	56. 57	58

	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
A.	451—459	460—467	468—476	477—484	485—491	492—499	500—507	508—514	515—520	521—526	527—532	533—536	537—542
A. ch.	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
Am. Soc.	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Ann. Phys.	[4] 82—84	85—87	[5] 1—3	4—7	8—11	12—15	16—18	19—21	22—24	25—27	28—30	31—33	34—36
Ann. Physique	[10] 7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	[11] 1. 2	3. 4	5. 6	7. 8	9. 10	11
B.	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Biochem. J.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Bio. Z.	180—191	192—203	204—216	217—229	230—243	244—256	257—267	268—274	275—282	283—288	289—294	295—299	300—302
Bl.	[4] 41. 42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	[5] 1	2	3	4	5	6
Chem. N.	134. 135	136. 137	138. 139	140. 141	142. 143	144. 145							
Ch. Z.	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
C. r.	184. 185	186. 187	188. 189	190. 191	192. 193	194. 195	196. 197	198. 199	200. 201	202. 203	204. 205	206. 207	208. 209
Fr.	70—72	73—75	76—78	79—82	83—86	87—90	91—95	96—99	100—103	104—107	108—110	111—114	115—117
G.	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
H.	162—172	173—179	180—185	186—193	194—203	204—213	214—222	223—230	231—237	238—244	245—250	251—256	257—261
Helv.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ind. Eng. Chem. [Ind. Edit.]	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
J. biol. Chem.	72—75	76—80	81—84	85—89	90—93	94—98	99—103	104—107	108—111	112—116	117—121	122—126	127—131
J. Chim. phys.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
J. Pharm. Chim.	[8] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. 30
J. phys. Chem.	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
J. pr.	[2] 115—117	118. 119	120—124	124—128	129—131	132—135	136—138	139—141	142—143	144—146	147—149	150—151	152—153
J. Soc. chem. Ind.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
M.	48	49. 50	51—54	55. 56	57. 58	59—61	62	63. 64	65. 66	67—69	70	71	72
Ph. Ch. [A]	125—130	131—139	140—145	146—151	152—157	158—162	163—167	168—171	172—174	175—177	178—180	181. 182	183—185
Ph. Ch. [B]		1	2—6	7—10	11—14	15—19	20—23	24—27	28—30	31—34	35—37	38—41	42—44
Phys. Rev.	[2] 29. 30	31. 32	33. 34	35. 36	37. 38	39—42	43. 44	45. 46	47. 48	49. 50	51. 52	53. 54	55—56
Pr. roy. Soc. [A]	113—116	117—121	122—125	126—129	130—133	134—138	139—142	143—147	148—152	153—157	158—163	164—168	169—173
R.	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
R. A. L.	[6] 5. 6	7. 8	9. 10	11. 12	13. 14	15. 16	17. 18	19. 20	21. 22	23. 24	25. 26	27. 28	29. [7] 1
[Z.] ang. Ch.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Z. anorg. Ch.	159—167	168—176	177—184	185—194	195—202	203—209	210—215	216—220	221—225	226—229	230—234	235—239	240—242
Z. Kr.	65	66—68	69—71	72—75	76—80	81—83	84—86	87—89	90—92	93—95	96. 97	98. 99	100—102
Ж.	59	60	61	62									
Ž. obšč. Chim.					1	2	3	4	5	6	7	8	9

Weitere Abkürzungen.

absol.	=	absolut
ac.	=	alicyclisch
äther.	=	ätherisch
AGFA	=	Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	=	aktiv
alkal.	=	alkalisch
alkoh.	=	alkoholisch
ang.	=	angular
Anm.	=	Anmerkung
ar.	=	aromatisch
asymm.	=	asymmetrisch
At.-Gew.	=	Atomgewicht
B.	=	Bildung
Bac.	=	Bacillus
Bact.	=	Bacterium
BASF	=	Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	=	berechnet
bzw.	=	beziehungsweise
ca.	=	circa
D	=	Dichte
D_4^{20}	=	Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	=	Darstellung
Dielektr.-Konst.	=	Dielektrizitäts-Konstante
E	=	Erstarrungspunkt
Einw.	=	Einwirkung
EMK	=	Elektromotorische Kraft
Ergw.	=	Ergänzungswerk
F	=	Schmelzpunkt
gem.-	=	geminal-
Hptw.	=	Hauptwerk
inakt.	=	inaktiv
k (k_s, k_b)	=	elektrolytische Dissoziationskonstanten, bei Ampholyten Dissoziationskonstanten nach der klassischen Theorie
K (K_S, K_B)	=	elektrolytische Dissoziationskonstanten von Ampholyten nach der Zwitterionentheorie
konz.	=	konzentriert
korr.	=	korrigiert
Kp	=	Siedepunkt
Kp_{750}	=	Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	=	linear
m- (als Stellungsbezeichnung)	=	meta-
m- (als Konzentrationsangabe)	=	molar
Min.	=	Minute
Mitarb.	=	Mitarbeiter
Mol.-Gew.	=	Molekulargewicht
Mol.-Refr.	=	Molekularrefraktion
ms-	=	meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	=	Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	=	normal
o-	=	ortho-
opt.-akt.	=	optisch-aktiv
p-	=	para-
prim.	=	primär
Priv.-Mitt.	=	Privatmitteilung
Prod.	=	Produkt
racem.	=	racemisch
RV	=	Reduktionsvermögen
S.	=	Seite
s.	=	siehe
s. a.	=	siehe auch
s. o.	=	siehe oben
s. u.	=	siehe unten
sek.	=	sekundär
spezif.	=	spezifisch
Spl.	=	Supplement
Stde., Stdn.	=	Stunde, Stunden
stdg.	=	stündig
symm.	=	symmetrisch
Syst. Nr.	=	System-Nummer
Temp.	=	Temperatur
tert.	=	tertiär
Tl., Tle., Tln.	=	Teil, Teile, Teilen
V.	=	Vorkommen
verd.	=	verdünnt
vgl. a.	=	vergleiche auch
vic.	=	vicinal
Vol.	=	Volumen
wäßr.	=	wäßrig
Zers.	=	Zersetzung

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	ϰ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ϱ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
mμ	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk und die Ergänzungswerke.

1. Es bedeutet H Hauptwerk, E I Ergänzungswerk I, E II Ergänzungswerk II. Die Bandzahlen sind in arabischen Ziffern wiedergegeben und durch Fettdruck kenntlich gemacht.

2. In den Seitenüberschriften sind in Fettdruck die Seiten des Hauptwerks angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des II. Ergänzungswerkes befindlichen Ergänzungen gehören.

3. Berichtigungen zum Hauptwerk oder Ergänzungswerk I sind *kursiv gedruckt*.

ERSTE ABTEILUNG

ACYCLISCHE VERBINDUNGEN

(SCHLUSS)



H. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Kohlensäure CH_2O_3 = HO·CO·OH.

Ester der Kohlensäure.

Kohlensäuremonomethylester, Monomethylcarbonat $C_2H_4O_3$ = HO·CO·O·CH_3 (H 4). *B.* Das Natrium- bzw. Kaliumsalz entsteht beim Sättigen einer absolut methylalkoholischen Natriummethylat- bzw. Kaliummethylat-Lösung mit trocknem Kohlendioxyd (FAURHOLT, *Ph. Ch.* **126**, 230); das Natriumsalz erhält man auch beim Einleiten von Kohlendioxyd in wäßrig-methylalkoholische Natronlauge (F., *Ph. Ch.* **126**, 87). Ferner bei der Einw. von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung auf Äthylencarbonat (ALLPRESS, MAW, *Soc.* **125**, 2261). Das Calciumsalz entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Suspension von Calciumoxyd in Methanol (BUZÁGH, *Koll.-Z.* **38**, 222; *C.* **1926** I, 3127). — Eine methylalkoholische Lösung des Natriumsalzes läßt sich unzersetzt im Vakuum zur Trockne eindampfen (F., *Ph. Ch.* **126**, 233). Wird in stark alkalischer Lösung vollständig in Methanol und Natriumcarbonat, in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von Methanol unvollständig in Methanol und Natriumdicarbonat und in saurer Lösung vollständig in Methanol und Kohlendioxyd zersetzt (F., *Ph. Ch.* **126**, 74, 87, 94, 213). Gleichgewichte dieser Reaktionen: F., *Ph. Ch.* **126**, 74, 77, 89, 94. Kinetik der Zersetzung in alkal. Lösung bei 0°: F., *Ph. Ch.* **126**, 214. Das Calciumsalz zerfällt beim Behandeln mit Wasser in Calciumcarbonat, Kohlendioxyd und Methanol (B.). — Potentiometrische Bestimmung der Methylationen-Konzentration in einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Natriummethylcarbonat: F., *Ph. Ch.* **126**, 231. — $Ca(C_2H_3O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag (B.). Unbeständig an der Luft.

Kohlensäuredimethylester, Dimethylcarbonat $C_3H_6O_3$ = $CO(O·CH_3)_2$ (H 4; E I 3). *B.* In geringer Menge beim Eintragen von mit Methanol verdünntem Chlorpikrin in Natriummethylat-Lösung und nachfolgenden Kochen, neben viel Orthokohlensäuretetramethylester (v. HARTEL, *B.* **60**, 1841). Aus Azodicarbonsäure-dimethylester beim Behandeln mit Methanol und etwas Kaliumacetat in Äther unterhalb 20° (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 313) oder beim Kochen in Naphthalin, neben anderen Produkten (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] **123**, 84). — Zur Darstellung aus Chlorameisensäuremethylester und Methanol vgl. KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 112; *A. ch.* [9] **14**, 195. — Kp_{760}: 90,35° (LECAT, *R.* **45**, 623); Kp: 90,5° (korr.) (KOGERMAN, KRANIG, *Acta Comment. Univ. dorpat.* [A] **12**, Nr. 7, S. 4; *C.* **1927** I, 2408; **1928** II, 2551); Kp: 91° (KL., FL., J.). D^{15}: 1,081 (KL., FL., J.); D_4^{15}: 1,0759; D_4^{20}: 1,0694; D_4^{80}: 1,0295 (Ko., KR.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 341,1 kcal/Mol (SUBOW, *C.* **1899** I, 586; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099). n_D^{15}: 1,3725; n_D^{20}: 1,3687; n_D^{80}: 1,3463 (Ko., KR.). Ultrarotabsorptionsspektrum zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of Infra-red Spectra [Washington 1905], S. 140, 201; zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **50**, 2940, 2942. Absorption von Röntgenstrahlen: AURÉN, *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* **4** [1920], Nr. 3, S. 10. Bildet azeotrope Gemische mit Dichlorbrommethan (Kp: 91,95°; 35,5 Gew.-% Dimethylcarbonat), mit Benzol (Kp: 80,17°; ca. 1 Gew.-% Dimethylcarbonat) (LECAT, *R.* **45**, 624), mit Methanol (Kp: 62,7°; ca. 30 Gew.-% Dimethylcarbonat), mit Alkohol (Kp: 73,5°; ca. 55 Gew.-% Dimethylcarbonat) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 17), mit Propylalkohol (Kp: 87°; 75 Gew.-% Dimethylcarbonat) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 110), mit Isopropylalkohol (Kp: 78,75°; 44 Gew.-% Dimethylcarbonat) (L., *R.* **45**, 623) und mit Dipropyläther (Kp: 89,4°) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 54, 113 Anm.).

Liefert bei der direkten Chlorierung im Licht einer Metallfadenlampe Methyl-chlormethyl-carbonat, Bis-chlormethyl-carbonat, Chlormethyl-dichlormethyl-carbonat, Bis-dichlormethyl-

carbonat, Pentachlor-dimethylcarbonat und Bis-trichlormethyl-carbonat (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 112, 235; *A. ch.* [9] **14**, 197). Geschwindigkeit der Verseifung durch Soda-Lösung bei 25°: SKRABAL, BALTADSCHIEWA, *M.* **45**, 97. — Verursacht beim Kaninchen beim Einatmen und bei der intravenösen Injektion eine flüchtige Narkose (WACHTEL, *Z. exp. Path. Therap.* **21** [1920], 11). Zur Giftwirkung vgl. auch A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

Orthokohlensäuretetramethylester, Tetramethylorthocarbonat $C_5H_{12}O_4 = C(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Eintragen von mit Methanol verdünntem Chlorpikrin in Natriummethylat-Lösung und nachfolgenden Kochen, neben geringen Mengen Kohlensäure-dimethylester (v. HARTEL, *B.* **60**, 1841). — Campherartig riechende, merklich flüchtige Flüssigkeit. F: —5,5° (v. H.), —5° (EBERT, EISENSCHITZ, v. H., *Ph. Ch.* [B] **1**, 100). Kp: 114° (v. H.; EB., EI., v. H.). $D_{18,5}^{18,5}$: 1,0232 (v. H.). Dichte und Dielektr.-Konst. von Orthokohlensäuretetramethylester im festen und flüssigen Zustand und der Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol: EB., EI., v. H. n_D^{18}: 1,3864 (v. H.). Dipolmoment $\mu\cdot 10^{18}$: 0,8 (verd. Lösung; Benzol) (EB., v. H., *Naturwiss.* **15**, 669; *C.* **1927** II, 2261; vgl. EB., EI., v. H.; SCHLEEDE, JUNG, HETTICH, *Ph. Ch.* [B] **3**, 480). Tetramethylorthocarbonat ist in Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol nicht assoziiert (EB., EI., v. H.).

Kohlensäuremonoäthylester, Monoäthylcarbonat $C_3H_6O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 4). *B.* Das Natrium- bzw. Kaliumsalz entsteht beim Sättigen einer absolut-alkoholischen Natrium- bzw. Kaliumäthylat-Lösung mit trocknem Kohlendioxyd (FAURHOLT, *Ph. Ch.* **126**, 230); das Natriumsalz erhält man auch beim Einleiten von Kohlendioxyd in wäßrig-alkoholische Natronlauge (F., *Ph. Ch.* **126**, 87, 93). Das Magnesiumbromid-Salz entsteht bei folgeweisem Behandeln von Äthylmagnesiumbromid mit Sauerstoff und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° (IWANOW, *C. r.* **189**, 52). — Gleichgewicht der Reaktion: $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot ONa + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaHCO_3$ bei 0° in schwach alkalischer Lösung: F., *Ph. Ch.* **126**, 76, 83, 93, 223. Kinetik der Zersetzung in stark alkalischer Lösung bei 0°: F., *Ph. Ch.* **126**, 223. Kohlendioxyd-Tension über einem äquimolekularen Gemisch von Natriumäthylcarbonat und Natriumäthylat im festen Zustand und in alkoh. Lösung: F., *Ph. Ch.* **126**, 234. Das Magnesiumbromid-Salz gibt bei 8-stdg. Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid in wenig Äther und nachfolgendem Zersetzen Alkohol, Triphenylcarbinol und Benzoesäure (I., *C. r.* **189**, 930). — $MgBr\cdot C_3H_5O_3$. Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Phenol, Pyridin und Anilin, schwer in Äther (I., *C. r.* **189**, 52). Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 300° in Kohlendioxyd, Äthylen, Magnesiumoxyd, Magnesiumbromid und Wasser (I., *C. r.* **189**, 931). Gibt beim Behandeln mit Wasser Alkohol, beim Behandeln mit Säuren Alkohol und Kohlendioxyd (I., *C. r.* **189**, 52).

Kohlensäure-methylester-äthylester, Methyläthylcarbonat $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 4). *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Äthylalkohol bei Gegenwart von Dimethylanilin in Äther oder ohne Lösungsmittel (C. F. BOEHRINGER Söhne, D. R. P. 378138; *C.* **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 141). Aus Chlorameisensäureäthylester und Methanol bei Gegenwart von Dimethylanilin in Äther (BOEHRINGER). Neben anderen Produkten bei der Destillation von N-Äthoxy-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 314).

Kohlensäurediäthylester, Diäthylcarbonat $C_5H_{10}O_3 = CO(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 5; E I 4) *B.* Beim Kochen einer Lösung von Phosgen in Alkohol (LUX, *B.* **62**, 1826). Aus Phosgen oder Chlorameisensäureäthylester und Alkohol bei Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol (C. F. BOEHRINGER Söhne, D. R. P. 349010, 378138; *C.* **1922** IV, 44; **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 140, 141). Als Hauptprodukt aus der Kaliumverbindung des Essigsäureäthylesters und Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther bei 0° (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 408). Beim Erhitzen von Dicarbäthoxy-sulfid, -disulfid, -trisulfid oder -tetrasulfid (Syst. Nr. 212) (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 492).

E: —43,0° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 215; *C.* **1921** III, 1266; TI., HENNAUT-ROLAND, *J. Chim. phys.* **27** [1930], 434). Kp_{760}: 126,8° (TI., H.-R.), 125,9° (LECAT, *R.* **45**, 624; **47**, 15), 125,8° (TI., MA.); Kp: 125,8° (korr.) (KOGERMAN, KRANIG, *Acta Comment. Univ. dorpat.* [A] **12**, Nr. 7, S. 5; *C.* **1927** I, 2408; **1928** II, 2551); Kp_{758}: 125,2° bis 125,8° (korr.) (SUGDEN, REED, WILKINS, *Soc.* **127**, 1536). D_4^0: 0,99707 (TI., H.-R.); D_4^{15}: 0,98043; D_4^{30}: 0,96393 (TI., H.-R.); $D_4^{14,75}$: 0,9832 (v. AUWERS, *B.* **56**, 1679); D_4^{15}: 0,9808; D_4^{20}: 0,9752; D_4^{50}: 0,9415 (KO., KR.). Viscosität bei 15°: 0,00868, bei 30°: 0,00698 g/cm sec (TI., H.-R.). Oberflächenspannung bei 15°: 26,94, bei 20°: 26,44, bei 30°: 25,47 dyn/cm (TI., H.-R.); zwischen 13° (27,30 dyn/cm) und 65,5° (21,17 dyn/cm): SUGDEN, REED, WILKINS, *Soc.* **127**, 1536. Parachor: S., R., W.; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2119. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 647,9 kcal/Mol (SUBOW, *C.* **1899** I, 586; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099). n_D^{15}: 1,3887; n_D^{20}: 1,3852; n_D^{50}: 1,3635 (KOGERMAN, KRANIG); $n_\alpha^{14,8}$: 1,3859; $n_{He}^{14,8}$: 1,3878; $n_\beta^{14,8}$: 1,3923; $n_\gamma^{14,8}$: 1,3960 (v. AUWERS); n_α^{15}: 1,38452; n_{He}^{15}: 1,38654; n_β^{15}: 1,39085; n_γ^{15}: 1,39489 (?); Brechungsindices für verschiedene Helium-Linien bei 15°:

Timmermans, Hennaut-Roland. Ultrarotabsorptionsspektrum zwischen 1 und 2,5 μ: Smith, Boord, *Am. Soc.* **48**, 1515; zwischen 1 und 12 μ: Bell, *Am. Soc.* **50**, 2940, 2942.

Bildet azeotrope Gemische mit Butylalkohol (Kp: 116,4°; 39 Gew.-% Diäthylcarbonat) (Lecat, *R.* **47**, 15), mit Isobutylcarbinol (Kp: 124,8°; 73,5 Gew.-% Diäthylcarbonat) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 290), mit Mesityloxyd (Kp: 125,8°; 10 Gew.-% (?) Diäthylcarbonat) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* [B] **47** I [1927], 25) und mit Pyrrol (Kp: ca. 131°; ca. 51 Gew.-% Diäthylcarbonat) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 175). Adsorption aus Alkohol an Zuckerkohle: Bartell, Sloan, *Am. Soc.* **51**, 1641, 1648. Ausbreitung auf Wasser bei 20°: Harkins, Feldman, *Am. Soc.* **44**, 2670. Elektrische Leitfähigkeit: Keyes, Swann, Hoerr, *Trans. am. electroch. Soc.* **54**, 133; *C.* **1928** II, 2106.

Wird von Natrium bei 100—110° rasch, bei Zimmertemperatur langsam in Kohlenoxyd und Natriumäthylat zersetzt (Luchs, *B.* **62**, 1826). Geschwindigkeit der Verseifung durch Soda-Lösung bei 25°: Skrabal, Baltadschiewa, *M.* **45**, 97. Geschwindigkeit der Umsetzung mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig bei 16—18°: Tronow, Mitarb., Ж. **59**, 554; *C.* **1928** I, 1016. Liefert beim Behandeln mit Aceton in siedender ätherischer Lösung in Gegenwart von Natriumpulver und folgenden Zersetzen mit verd. Essigsäure Acetessigester (Luchs). Beim Behandeln mit Essigsäureäthylester in siedendem Benzol bei Gegenwart von Natriumpulver und Zersetzen mit verd. Essigsäure entstehen geringe Mengen Malonsäurediäthylester und Acetessigester (Luchs). Bei der Einw. auf Phenylessigsäurenitril und Natriumamid in Äther erhält man Phenylcyanessigsäure-äthylester (Nelson, Cretcher, *Am. Soc.* **50**, 2760). — Narkotische Wirkung auf Kaninchen bei intravenöser Injektion: Wachtel, *Z. exp. Path. Therap.* **21** [1920], 12. — Verwendung als technisches Lösungsmittel: Th. H. Durrans, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 151, 229; H. Gnamm, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 201.

Kohlensäure-bis-[β-chlor-äthylester], Bis-[β-chlor-äthyl]-carbonat $C_5H_8O_3Cl_2 = CO(O\cdot CH_2\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] beim Erhitzen mit Äthylenchlorhydrin auf 130—150° oder beim Kochen mit [β-Chlor-äthyl]-nitrit (Nekrassow, Komissarow, *J. pr.* [2] **123**, 164, 166; Ж. **61**, 1936, 1938). Beim Erhitzen von Chlorameisensäure-trichlormethylester mit Äthylenchlorhydrin zunächst auf 160—170°, dann auf 210° (N., K.). — Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen mit fester Kohlensäure und Äther zu Nadeln. F: 8,5°. Kp: 240—241°; Kp_{10}: 117—119°; Kp_8: 115°. Mit Wasserdampf flüchtig. D_4^{20}: 1,3506. n_D^{20}: 1,4610. Unlöslich in siedendem Wasser. — Wird durch siedendes Wasser nicht, durch heiße Alkalilaugen nur langsam zersetzt.

Orthokohlensäuretetraäthylester, Tetraäthylorthocarbonat $C_9H_{20}O_4 = C(O\cdot C_2H_5)_4$ (H 5; E I 4). Kp: 158° (Ebert, Eisenschitz, v. Hartel, *Ph. Ch.* [B] **1**, 100). $D_4^{18,45}$: 0,9198 (v. Auwers, *B.* **56**, 1679). Dichte und Dielektr.-Konst. im festen und flüssigen Zustand und der Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol: Eb., Ei., v. H. $n_\alpha^{18,4}$: 1,3933; $n_{He}^{18,4}$: 1,3952; $n_\beta^{18,4}$: 1,3995; $n_\gamma^{18,4}$: 1,4032 (v. Au.). Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem Orthokohlensäuretetraäthylester: Katz, *Kautschuk* **1927**, 218; *C.* **1927** II, 1206; K., Selman, *Z. Phys.* **46**, 396; *C.* **1928** I, 1743. Dipolmoment $\mu\cdot 10^{18}$: 1,1 (verd. Lösung; Benzol) (Eb., v. H., *Naturwiss.* **15**, 669; *C.* **1927** II, 2261; vgl. Eb., Ei., v. H.; Schleede, Jung, Hettich, *Ph. Ch.* [B] **3**, 480). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge, sauren Phosphatpuffer und Acetatpuffer bei 25°: Skrabal, Baltadschiewa, *M.* **45**, 99; durch 0,5 n- und 0,1 n-Natronlauge bei 20°: Brönsted, Wynne-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 64; *C.* **1929** I, 1535. Geschwindigkeit der Verseifung mit der äquivalenten Menge einer 0,5 n-Lösung von Essigsäure in Benzol bei 95°: Petrenko-Kritschenko, *B.* **61**, 849; Ж. **61**, 34.

Kohlensäuremonopropylester, Monopropylcarbonat $C_4H_8O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 6). — $MgBr\cdot C_4H_7O_3$. *B.* Man läßt auf Propylmagnesiumbromid erst Sauerstoff, dann Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° einwirken (Iwanow, *C. r.* **189**, 52). Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Phenol, Anilin und Pyridin, schwer in Äther. Gibt beim Behandeln mit Wasser Propylalkohol, beim Behandeln mit Säure Propylalkohol und Kohlendioxyd.

Kohlensäuredipropylester, Dipropylcarbonat $C_7H_{14}O_3 = CO(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 6). *B.* Aus Chlorameisensäurepropylester und Propylalkohol (Kogerman, Kranig, *Acta Comment. Univ. dorpat.* [A] **12**, Nr. 7, S. 6; *C.* **1927** I, 2408; **1928** II, 2551). — Kp: 168,5° (korr.) (Ko., Kr.). D_4^{0}: 0,9460; D_4^{20}: 0,9411; D_4^{40}: 0,9107 (Ko., Kr.). n_D^{15}: 1,4048; n_D^{20}: 1,4014; n_D^{40}: 1,3799 (Ko., Kr.). Ultrarotabsorptionsspektrum zwischen 1 und 12 μ: Bell, *Am. Soc.* **50**, 2940, 2943.

Kohlensäure-bis-[γ-chlor-propylester], Bis-[γ-chlor-propyl]-carbonat $C_7H_{12}O_3Cl_2 = CO(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* In geringer Menge aus Trimethylenchlorhydrin und Phosgen im Kältegemisch, neben viel Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] (Pierce, Adams, *Am. Soc.* **45**, 792). — Kp_{740}: 265—270°.

Kohlensäuremonoisopropylester, Monoisopropylcarbonat $C_4H_8O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. — $MgBr\cdot C_4H_7O_3$. *B.* Man läßt auf Isopropylmagnesiumbromid erst Sauerstoff, dann Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° einwirken (IWANOW, *C. r.* **189**, 52). Teigige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Phenol, Anilin und Pyridin, schwer in Äther (I., *C. r.* **189**, 52). Pyrogene Zersetzung: I., *C. r.* **189**, 931. Gibt beim Behandeln mit Wasser Isopropylalkohol, beim Behandeln mit Säure Isopropylalkohol und Kohlendioxyd (I., *C. r.* **189**, 52).

Kohlensäurediisopropylester, Diisopropylcarbonat $C_7H_{14}O_3 = CO(O\cdot CH[CH_3]_2)_2$. *B.* Beim Kochen von Isopropyljodid mit Silbercarbonat (KOGERMAN, KRANIG, *Acta Comment. Univ. dorpat.* [A] **12**, Nr. 7, S. 7; *C.* **1927** I, 2408; **1928** II, 2551). — Kp: 147,2° (korr.). D_4^{15}: 0,9212; D_4^{20}: 0,9162; D_4^{50}: 0,8846. n_D^{15}: 1,3967; n_D^{20}: 1,3932; n_D^{50}: 1,3715.

Kohlensäuremonobutylester, Monobutylcarbonat $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Die Salze $MgCl\cdot C_5H_9O_3$ bzw. $MgBr\cdot C_5H_9O_3$ entstehen beim Behandeln von Butylmagnesiumchlorid bzw. Butylmagnesiumbromid erst mit Sauerstoff, dann mit Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° (IWANOW, *C. r.* **189**, 52). — Das Magnesiumbromid-Salz gibt bei 8-stdg. Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid in wenig Äther und nachfolgendem Zersetzen des Reaktionsprodukts Butylalkohol, Triphenylcarbinol und Benzoesäure (I., *C. r.* **189**, 930). — $MgCl\cdot C_5H_9O_3$. Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Phenol, Anilin und Pyridin, schwer in Äther (I., *C. r.* **189**, 52). Gibt beim Behandeln mit Wasser Butylalkohol, beim Behandeln mit Säure Butylalkohol und Kohlendioxyd (I., *C. r.* **189**, 52). — $MgBr\cdot C_5H_9O_3$. Zeigt analoge Eigenschaften wie das Magnesiumchlorid-Salz (I., *C. r.* **189**, 52).

Kohlensäure-methylester-butylester, Methyl-butyl-carbonat $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorameisensäurebutylester mit der berechneten Menge Methanol (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 709). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an Isoamylacetat erinnernden Geruch. Kp_{745}: 150,5°.

Kohlensäure-äthylester-butylester, Äthyl-butyl-carbonat $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **121**, 709). — Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{748}: 168,5°. — Verwendung als technisches Lösungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 152; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 201.

Kohlensäure-propylester-butylester, Propyl-butyl-carbonat $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 709). — Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{755}: 187,5°.

Kohlensäuredibutylester, Dibutylcarbonat $C_9H_{18}O_3 = CO(O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)_2$ (H 6). *B.* Beim Einleiten von Phosgen in heißen Butylalkohol (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 708). Beim Kochen von Chlorameisensäurebutylester mit Butylalkohol (CH., S.; KOGERMAN, KRANIG, *Acta Comment. Univ. dorpat.* [A] **12**, Nr. 7, S. 8; *C.* **1927** I, 2408; **1928** II, 2551). — Angenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit. Kp_{745}: 207° (CH., S.); Kp: 207,5° (korr.) (Ko., KR.). D_4^{15}: 0,9283; D_4^{20}: 0,9238; D_4^{50}: 0,8961; n_D^{15} 1,4152; n_D^{20}: 1,4117; n_D^{50}: 1,3917 (Ko., KR.). Ultrarotabsorptionsspektrum zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **50**, 2940, 2943.

Kohlensäuremonoisobutylester, Monoisobutylcarbonat $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. — $MgBr\cdot C_5H_9O_3$. *B.* Man läßt auf Isobutylmagnesiumbromid erst Sauerstoff, dann Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° einwirken (IWANOW, *C. r.* **189**, 52). Teigige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Phenol, Anilin und Pyridin, schwer in Äther. Gibt beim Behandeln mit Wasser Isobutylalkohol, beim Behandeln mit Säure Isobutylalkohol und Kohlendioxyd.

Kohlensäurediisobutylester, Diisobutylcarbonat $C_9H_{18}O_3 = CO(O\cdot CH_2\cdot CH[CH_3]_2)_2$ (H 6). Kp: 189,8° (korr.) (KOGERMAN, KRANIG, *Acta Comment. Univ. dorpat.* [A] **12**, Nr. 7, S. 9; *C.* **1927** I, 2408; **1928** II, 2551); Kp_{760}: 190,3° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 17). D_4^{15}: 0,9186; D_4^{20}: 0,9138; D_4^{50}: 0,8849; n_D^{15}: 1,4107; n_D^{20}: 1,4072; n_D^{50}: 1,3859 (Ko., KR.). Ultrarotabsorptionsspektrum zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **50**, 2940, 2944. Bildet konstant siedende Gemische mit n-Octylalkohol (Kp: ca. 189,5°; 80 Gew.-% Diisobutylcarbonat) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 17) und mit o-Kresol (Kp: 194,5°; 51 Gew.-% Diisobutylcarbonat) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 114).

Kohlensäuremonoisoamylester, Monoisoamylcarbonat $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. — $MgBr\cdot C_6H_{11}O_3$. *B.* Man läßt auf Isoamylmagnesiumbromid erst Sauerstoff, dann Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° einwirken (IWANOW, *C. r.* **189**, 52). Teigige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Phenol, Anilin und Pyridin, schwer in Äther (I., *C. r.* **189**, 52). Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 300° in Isopropyläthylen und andere Produkte (I., *C. r.* **189**, 931). Gibt beim Behandeln mit Wasser Isoamylalkohol, beim Behandeln mit Säure Isoamylalkohol und Kohlendioxyd (I., *C. r.* **189**, 52). Bei 8-stdg. Erhitzen mit Phenylmagnesiumbromid in wenig Äther und nachfolgendem Zersetzen des Reaktionsprodukts erhält man Isoamylalkohol, Triphenylcarbinol und Benzoesäure (I., *C. r.* **189**, 930).

Kohlensäurediisoamylester, Diisoamylcarbonat $C_{11}H_{22}O_3 = CO(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH_3]_2)_2$ (H 7). *B.* Durch Einw. von 1 g Natrium auf 20 g Diisoamyloxalat (KOGERMAN, KRANIG, *Acta Comment. Univ. dorpat.* [A] **12**, Nr. 7, S. 9; *C.* **1927** I, 2408; **1928** II, 2551). — Kp_{760}: 232,2° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 114); Kp: 233° (korr.) (Ko., KR.). D_4^{15}: 0,9110; D_4^{20}: 0,9067; D_4^{50}: 0,8807; n_D^{15}: 1,4208; n_D^{20}: 1,4174; n_D^{50}: 1,3965 (Ko., KR.). Ultrarotabsorptionsspektrum zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **50**, 2940, 2944. Bildet azeotrope Gemische mit Thymol (Kp: 236,25°; ca. 52 Gew.-% Diisoamylcarbonat) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49**, 114) und mit Phenylessigsäureäthylester (Kp: 227,9°) (L., *R.* **46**, 244).

Kohlensäure-äthylester-[d-octyl-(2)]-ester, Äthyl-[d-octyl-(2)]-carbonat $C_{11}H_{22}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[d-octyl-(2)]-ester und Alkohol in Pyridin unter Kühlung (HUNTER, *Soc.* **125**, 1391). — Wohlriechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 110°. D_4^t zwischen 18° (0,9136) und 129° (0,8052): H. Brechungsindices bei 20° zwischen 670,8 mμ (1,4150) und 435,8 mμ (1,4264): H. $[\alpha]_D^{19}$: +3,39° (unverdünnt). Drehungsvermögen und Rotationsdisperion der unverdünnten Substanz zwischen 19° und 180°: H.

Kohlensäure-di-[d-octyl-(2)]-ester, Di-[d-octyl-(2)]-carbonat $C_{17}H_{34}O_3 = CO(O\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[d-octyl-(2)]-ester und d-Octanol-(2) in Pyridin unter Kühlung (HUNTER, *Soc.* **125**, 1392). — Kp_{12}: 168°. D_4^t zwischen 19° (0,8828) und 138° (0,7843): H. Brechungsindices bei 20° zwischen 670,8 mμ (1,4280) und 435,8 mμ (1,4399): H. $[\alpha]_D^{13,5}$: +6,82° (unverdünnt). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 13,5° und 156°: H.

Kohlensäure-methylester-allylester, Methyl-allyl-carbonat $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch allmähliche Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf eine Lösung von Allylalkohol in Pyridin unter Kühlung (H. O. L. FISCHER, FELDMANN, *B.* **62**, 858). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{18}: 38°. $n_D^{20,3}$: 1,4118. — Beim Ozonisieren in Eisessig unter Kühlung und folgenden Behandeln der mit Äther verdünnten Lösung mit Zinkstaub entsteht O-Carbomethoxy-glykolaldehyd

Kohlensäure-diallylester, Diallylcarbonat $C_7H_{10}O_3 = CO(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Neben Chlorameisensäureallylester aus Phosgen und Allylalkohol (FIERZ-DAVID, MÜLLER, *Soc.* **125**, 26). — Unangenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit. Kp_{730}: 166°.

Kohlensäure-äthylester-[2.4-dimethyl-penten-(2)-yl-(3)-ester], 3-[Carbäthoxy-oxy]-2.4-dimethyl-penten-(2) $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Isobutyron mit Natriumamid in Benzol und folgenden Behandeln der entstandenen Natriumverbindung mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol (HALLER, BAUER, *A. ch.* [10] **1**, 290). — Bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp_{15}: 86°. — Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei 0° entstehen Natriumäthylcarbonat und Isobutyron.

Kohlensäure-äthylester-[2.2.4-trimethyl-penten-(3)-yl-(3)-ester], 3-Carbäthoxy-oxy-2.2.4-trimethyl-penten-(3) $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_3C\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_3)_2$. *B.* Im Gemisch mit wenig β-Oxo-$\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$-tetramethyl-n-valeriansäure-äthylester beim Behandeln der aus Pentamethylaceton und Natriumamid in siedendem Benzol erhaltenen Natriumverbindung mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol (HALLER, BAUER, *A. ch.* [10] **1**, 292). — Liefert mit Natriumäthylat-Lösung und Wasser Pentamethylaceton und das Natriumsalz des Monoäthylcarbonats.

Kohlensäure-äthylester-citronellylester, Äthyl-citronellyl-carbonat $C_{13}H_{24}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Citronellol in Chloroform bei Gegenwart von wasserfreiem Pyridin unter Kühlung (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{18}: 141—142°. $n_D^{22,5}$: 1,4426; n_D^{25}: 1,4420.

Kohlensäure-methylester-rhodinylester $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{19}: 137—138°. n_D^{19}: 1,4510.

Kohlensäure-äthylester-geranylester, Äthyl-geranyl-carbonat $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{17}: 145—148°. n_D^{22}: 1,4530.

Kohlensäure-allylester-geranylester, Allyl-geranyl-carbonat $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{18}: 157,5—158°.

Kohlensäure-äthylester-linalylester, Äthyl-linalyl-carbonat $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Linalools und Chlorameisensäureäthylester in Äther (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{16}: 127—128°. n_D^{22}: 1,4508.

Kohlensäure-allylester-linalylester, Allyl-linalyl-carbonat $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack und angenehmem Geruch. Kp_{18}: 139°. D^{22}: 0,9473. n_D^{22}: 1,4590.

O.O-Dicarbomethoxy-äthylenglykol, Äthylenglykol-O.O-dicarbonsäure-dimethylester, Äthylendikohlensäure-dimethylester $C_6H_{10}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Glykol mit 3 Mol Chlorameisensäuremethylester in kaltem Pyridin und Chloroform (ALLPRESS, MAW, *Soc.* **125**, 2261). Bei der Behandlung von Glykol mit Azodicarbonsäure-dimethylester in Äther bei Gegenwart von Kaliumacetat und Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 317). — Dickflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Kp_{760}: 215—220°; Kp_{11}: ca. 130° (D., W.); Kp_2: 101° (A., M.). Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, nicht mischbar mit Wasser und Petroläther (A., M.). — Liefert bei längerem Kochen der äther. Lösung Kohlensäure-dimethylester und Äthylencarbonat (Syst. Nr. 2738) (D., W.). Bei längerem Kochen mit alkoh. Bariumhydroxyd-Lösung entsteht wenig Äthylencarbonat (A., M.).

O.O-Dicarbäthoxy-äthylenglykol, Äthylenglykol-O.O-dicarbonsäure-diäthylester, Äthylendikohlensäure-diäthylester $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 8). *B.* Aus Glykol und 3 Mol Chlorameisensäureäthylester in kaltem Pyridin und Chloroform (ALLPRESS, MAW, *Soc.* **125**, 2262). — Flüssigkeit von schwachem Geruch. Zeigt ähnliche Löslichkeit wie O.O-Dicarbomethoxy-äthylenglykol. — Zersetzt sich nicht beim Kochen. Wird bei längerem Erhitzen mit alkoh. Bariumhydroxyd-Lösung auf dem Wasserbad teilweise unter Bildung von Glykol hydrolysiert.

Kohlensäureester des Glycerins, Glycerincarbonat $C_4H_{10}O_9$ (E I 4) s. Syst. Nr. 3031.

O.O.O-Tricarbomethoxy-glycerin, Glycerin-O.O.O-tricarbonsäure-trimethylester, Glycerintrikohlensäure-trimethylester $C_9H_{14}O_9 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Glycerin mit 4 Mol Chlorameisensäuremethylester in Pyridin und Chloroform unter Kühlung (ALLPRESS, MAW, *Soc.* **125**, 2263). — Zähe Flüssigkeit. $Kp_{1,5}$: 152°. Mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

O.O-Dicarbäthoxy-glycerin, Glycerin-O.O-dicarbonsäure-diäthylester, Glycerindikohlensäure-diäthylester $C_9H_{16}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $HO\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Verseifung von O.O.O-Tricarbäthoxy-glycerin mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd in heißem verdünntem Alkohol (ALLPRESS, MAW, *Soc.* **125**, 2263). — Zähe Flüssigkeit. $Kp_{0,5}$: 162—163°.

O.O.O-Tricarbäthoxy-glycerin, Glycerin-O.O.O-tricarbonsäure-triäthylester, Glycerintrikohlensäure-triäthylester $C_{12}H_{20}O_9 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Glycerin mit 4 Mol Chlorameisensäureäthylester in Pyridin und Chloroform unter Kühlung (ALLPRESS, MAW, *Soc.* **125**, 2263). — Blaßgelbe, zähe Flüssigkeit. $Kp_{0,2}$: 168—169°. Zeigt ähnliche Eigenschaften wie O.O.O-Tricarbomethoxy-glycerin.

Kohlensäure-methylester-chlormethylester, Methyl-chlormethyl-carbonat, Chlor-dimethylcarbonat $C_3H_5O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2Cl$ (E I 4). *B.* Bei der Chlorierung von Dimethylcarbonat im Licht einer Metallfadenlampe, neben anderen Produkten (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 112, 235; *A. ch.* [9] **14**, 197). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{760}: 139—140°; Kp_{50}: 67° (K., F., J.). D^{15}: 1,30 (K., F., J.). — Giftwirkung: A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

Kohlensäure-bis-chlormethylester, Bis-chlormethyl-carbonat, α.α'-Dichlor-dimethylcarbonat $C_3H_4O_3Cl_2 = CO(O\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Bei der Chlorierung von Dimethylcarbonat im Licht einer Metallfadenlampe, neben anderen Produkten im untrennbaren Gemisch mit ca. 15% Chlormethyl-dichlormethyl-carbonat (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 112, 234; *A. ch.* [9] **14**, 198). — Kp_{760}: 176°; Kp_{50}: 99° (K., F., J.). D^{15}: 1,48 (K., F., J.). — Giftwirkung: A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

O-Carbomethoxy-glykolaldehyd, Glykolaldehyd-O-carbonsäure-methylester, Glykolaldehydkohlensäure-methylester $C_4H_6O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Ozonisieren von Kohlensäuremethylester-allylester in kaltem Eisessig und Behandeln der mit Äther verd. Lösung mit Zinkstaub unter Kühlung (H. O. L. FISCHER, FELDMANN, *B.*

62, 858). — Öl. Kp_{17}: 78—79°. $n_D^{20,4}$: 1,4171. Löslich in Wasser, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton, unlöslich in absol. Alkohol und Petroläther. — Gibt beim Stehenlassen mit Orthoameisensäure-triäthylester und einem vorher aufgekochten Gemisch von Ammoniumchlorid und absol. Alkohol das Diäthylacetal (s. u.). — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

O-Carbomethoxy-glykolaldehyd-diäthylacetal $C_8H_{16}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Stehenlassen von O-Carbomethoxy-glykolaldehyd mit Orthoameisensäure-triäthylester und einem vorher aufgekochten Gemisch von Ammoniumchlorid und absol. Alkohol (H. O. L. FISCHER, FELDMANN, *B.* **62**, 859). — $Kp_{0,5}$: 73—75°. $n_D^{20,3}$: 1,4105.

Kohlensäure-methylester-dichlormethylester, Methyl-dichlormethyl-carbonat, α.α-Dichlor-dimethylcarbonat $C_3H_4O_3Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CHCl_2$ (E I 4). *B.* Aus Chlorameisensäure-dichlormethylester und Methanol (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 112, 235; *A. ch.* [9] **14**, 199). — Flüssigkeit von ätherischem, etwas stechendem Geruch. Kp_{760}: 147°; Kp_{50}: 72° (K., F., J.). D^{15}: 1,421 (K., F., J.). — Giftwirkung: A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

Kohlensäure - chlormethylester - dichlormethylester, Chlormethyl - dichlormethyl-carbonat, α.α.α'-Trichlor-dimethylcarbonat $C_3H_3O_3Cl_3 = CH_2Cl \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CHCl_2$ (E I 5). *B.* Bei der Chlorierung von Dimethylcarbonat im Licht einer Metallfadenlampe, neben anderen Produkten im untrennbaren Gemisch mit ca. 7—8% Bis-chlormethyl-carbonat (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 112, 235; *A. ch.* [9] **14**, 200). — Ölige Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{760}: 178°; Kp_{50}: 102° (K., F., J.). D^{15}: 1,56 (K., F., J.). — Bei der Einw. des Salzes $PbCl_4 + 2NH_4Cl$ im ultravioletten Licht entsteht etwas Chlor (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *A. ch.* [9] **13**, 239). — Giftwirkung: A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

Kohlensäure - bis - dichlormethylester, Bis - dichlormethyl - carbonat, α.α.α'.α'-Tetrachlor-dimethylcarbonat $C_3H_2O_3Cl_4 = CO(O \cdot CHCl_2)_2$ (vgl. E I 4). *B.* Bei der Chlorierung von Dimethylcarbonat im Licht einer Metallfadenlampe, im Gemisch mit anderen Produkten (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 112, 235; *A. ch.* [9] **14**, 203). — Nicht rein erhalten: Kp_{760}: 182—183°; Kp_{50}: 105—106° (K., F., J.). — Giftwirkung: A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136. [KÜHN]

Kupplungsprodukte der Kohlensäure mit Wasserstoffperoxyd und anorganischen Säuren.

Hydroperoxyddicarbonsäure-diäthylester, Peroxyddicarbonsäure-diäthylester $C_6H_{10}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Chlorameisensäure-äthylester mit Natriumperoxyd in feuchtem Chloroform gegebenenfalls unter Eis-Kühlung (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* **446**, 46). Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von Triphenylmethyl-azocarbonsäure-äthylester oder von [Tri-p-tolyl-methyl]-azocarbonsäure-äthylester in Petroläther bei Gegenwart von Sauerstoff (W., VOM H., B.). — Sehr unbeständiges Öl von ozonähnlichem Geruch. Ist leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser. — Neigt bei der Destillation zu Explosionen.

Methanoltrisulfonsäure, Oxymethantrisulfonsäure $CH_4O_{10}S_3 = HO \cdot C(SO_3H)_3$ (H 8). Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung wurde von FANTL, FISCH (*J. pr.* [2] **124**, 159) und BACKER (*R.* **49** [1930], 1048) als Methantrisulfonsäure (E II **2**, 35) erkannt.

Kohlensäuredifluorid, Kohlenoxyfluorid, Carbonylfluorid COF_2. *B.* Eine wahrscheinlich als Kohlenoxyfluorid anzusprechende Verbindung entsteht aus Phosgen und Arsentrifluorid auf dem Wasserbad; wurde nicht rein erhalten (STEINKOPF, HEROLD, *J. pr.* [2] **101**, 81). — Erstarrt in flüssiger Luft (?). Siedet bei etwa —160° bis —150° (?). — Zersetzt sich sofort an feuchter Luft und riecht daher nur anfangs phosgenartig, dann aber nach Flußsäure. Beim Behandeln mit Wasser entsteht Kohlendioxyd und Flußsäure. Gibt mit Anilin N.N'-Diphenyl-harnstoff.

Chlorameisensäuremethylester („Chlorkohlensäuremethylester"), Methylchlorformiat $C_2H_3O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH_3$ (H 9; E I 5). *B.* Neben Ameisensäure-chlormethylester bei der Einw. von 2 Atomen Chlor auf Methylformiat im Licht einer Metallfadenlampe (BAYER & Co., D. R. P. 297933; *C.* **1921** II, 803; *Frdl.* **13**, 126). Aus Methyl-trichlormethyl-carbonat und Methanol, neben Dimethylcarbonat (KLING, FLORENTIN, JACOB, *A. ch.* [9] **14**, 203). — Zur Darstellung aus Phosgen und Methanol vgl. CAPPELLI, *G.* **50** II, 10. Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 98. — $D_4^{14,9}$: 1,2240 (v. AUWERS, *B.* **60**, 2140). $n_\alpha^{14,9}$: 1,3867; $n_{He}^{14,9}$: 1,3888; $n_\beta^{14,9}$: 1,3938; $n_\gamma^{14,9}$: 1,3978 (v. AU.). Zum Dipolmoment vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **47**, 1896.

Über die physiologische Wirkung und die Verwendung als Kampfstoff vgl. die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur. Giftwirkung auf die Atmungsorgane von Säugetieren: A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136. Reizwirkung auf die Augen: LEHRECKE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.*, 1. Abt. **102**, 115; *C.* **1927** I, 2598. — Chlorameisensäuremethylester wird durch eine wäßr. Lösung von Brom, Soda und Seifenlauge (DESGREZ, GUILLEMARD, SAVÈS, *C. r.* 171, 1179) oder von Schwefelleber und Seifenlauge (D., GUI., LABAT, *C. r.* **172**, 342) unschädlich gemacht.

Chlorameisensäureäthylester („Chlorkohlensäureäthylester"), Äthylchlorformiat $C_3H_5O_2Cl = ClCO_2 \cdot C_2H_5$ (H 10; E I 5). Zur Darstellung aus Phosgen und Alkohol vgl. CAPPELLI, *G.* **50** II, 10. Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 95. — E: —80,6°; Kp_{760}: 95 ± 0,5° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 392; *C.* **1923** III, 1136). $D_4^{15,1}$: 1,1418 (v. AUWERS, *B.* **60**, 2140). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2119. $n_\alpha^{15,1}$: 1,3963; $n_{He}^{15,1}$: 1,3986; $n_\beta^{15,1}$: 1,4038; $n_\gamma^{15,1}$: 1,4079 (v. AU.).

Gibt beim Behandeln mit Natriumperoxyd in feuchtem Chloroform Hydroperoxyddicarbonsäure-diäthylester (WIELAND, VOM HOVE, BÖRNER, *A.* **446**, 46). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Kaliumjodid in Aceton bei 25°: CONANT, KIRNER, *Am. Soc.* **46**, 249; vgl. a. C., K., HUSSEY, *Am. Soc.* **47**, 489. Gibt bei der Einw. von Magnesiumbromidhydrosulfid (MINGOIA, *G.* **55**, 719) bzw. Magnesiumbromidhydroselenid (M., *G.* **58**, 670) in Äther und nachfolgendem Zersetzen mit Eis Dicarbäthoxysulfid bzw. Selenokohlensäure-O-äthylester und Dicarbäthoxyselenid. Einw. auf stereoisomere Oxime aromatischer Aldehyde: BRADY, MCHUGH, *Soc.* **123**, 1190; **127**, 2426. Liefert mit der Kaliumverbindung des Essigsäureäthylesters (E II **2**, 134) in absol. Äther bei 0° als Hauptprodukt Kohlensäurediäthylester, neben wenig Malonsäurediäthylester und anderen Produkten (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 409). Beim Behandeln mit dem Kaliumsalz des N-Chlor-urethans in Wasser entstehen N.N-Dichlor-urethan und Iminodicarbonsäure-diäthylester (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 389). Gibt beim Erhitzen mit 1/2 Mol Dimethylanilin auf 150° Äthylchlorid und Kohlendioxyd (RIVIER, RICHARD, *Helv.* **8**, 495). Gibt bei der Einw. von Diphenylphosphinmagnesiumbromid Diphenylphosphincarbonsäureäthylester; reagiert analog mit Phenylphosphindimagnesiumbromid unter Bildung von Phenylphosphin-P.P-dicarbonsäurediäthylester (JOB, DUSOLLIER, *C. r.* **184**, 1455). Bildung von Phenylquecksilberchlorid aus Chlorameisensäureäthylester und Diphenylquecksilber unter verschiedenen Bedingungen: CALVERY, *Am. Soc.* **48**, 1011. Gibt mit Pyridin eine farblose Additionsverbindung, die sich rasch rot färbt, mit Chinolin eine gelbe Additionsverbindung (HOPKINS, *Soc.* **117**, 278).

Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] $C_3H_4O_2Cl_2 = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (H 11). *B.* Durch Einw. von Phosgen auf Äthylenchlorhydrin (auch in Gegenwart von Wasser und Calciumcarbonat) bei 0° (NEKRASSOW, KOMISSAROW, *J. pr.* [2] **123**, 163; Ж. **61**, 1935) oder bei Zimmertemperatur unter Druck (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 142). Aus [β-Chlor-äthyl]-nitrit beim Behandeln mit Phosgen unter Druck bei 65° oder beim Kochen mit Chlorameisensäure-trichlormethylester (N., K.). — Flüssigkeit von stechendem Geruch (N., K.). Kp_{760}: 142° (SCH., P., R.); Kp_{752}: 152,5° (N., K.). D_4^{20}: 1,3825; n_D^{20}: 1,4465 (N., K.). Unlöslich in kaltem Wasser (N., K.). — Wird leicht von heißem Wasser oder Laugen hydrolysiert (N., K.). Gibt beim Erhitzen mit Äthylenchlorhydrin auf 130—150° oder beim Kochen mit [β-Chlor-äthyl]-nitrit Kohlensäure-bis-[β-chlor-äthyl-ester] (N., K.). Liefert mit 2 Mol alkoh. Methylamin-Lösung in Benzol unter Kühlung Methylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester]; reagiert analog mit weiteren Aminen (SCH., P., R.; vgl. a. ADAMS, SEGUR, *Am. Soc.* **45**, 785; PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 242).

Chlorameisensäure-[β.β.β-tribrom-äthylester] $C_3H_2O_2ClBr_3 = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CBr_3$. *B.* Aus β.β.β-Tribrom-äthylalkohol bei der Einw. von Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin (I. G. Farbenind., D. R. P. 491492; *C.* **1930** I, 2629; *Frdl.* **16**, 2469). — Flüssig. Kp_{10}: 103°.

Chlorameisensäurepropylester $C_4H_7O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 11; E I 6). Kp: 115° (HAMILTON, SLY, *Am. Soc.* **47**, 437).

Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] $C_4H_6O_2Cl_2 = ClCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln von γ-Chlor-propylalkohol mit Phosgen unter Eis-Kochsalz-Kühlung, neben etwas Kohlensäure-bis-[γ-chlor-propylester] (PIERCE, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 791) oder mit einer Lösung von Phosgen in Toluol unter Eis-Kühlung (DOX, YODER, *Am. Soc.* **45**, 725). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{744}: 175—176° (D., Y.); Kp: 177° (P., A.). D_{20}^{20}: 1,2946; n_D^{20}: 1,4456 (P., A.). Unlöslich in Wasser (D., Y.). — Setzt sich rasch mit Alkohol um (D., Y.). Reagiert heftig mit Ammoniak unter Bildung von Carbamidsäure-[γ-chlor-propylester] (D., Y.).

Chlorameisensäureisopropylester $C_4H_7O_2Cl = ClCO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 12). Kp: 103° (HAMILTON, SLY, *Am. Soc.* **47**, 437).

Chlorameisensäurebutylester $C_5H_9O_2Cl = ClCO_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Phosgen und Butylalkohol in der Kälte (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 708; HAMILTON, SLY, *Am. Soc.* **47**, 437). — Scharf, aber angenehm riechende, bewegliche Flüssigkeit, deren Dampf die Augen angreift (CH., S.). $Kp_{734,5}$: 137,8° (CH., S.); Kp: 142° (H., S.). D_4^{20}: 1,074; n_D^{24}: 1,417 (CH., S.). Fast unlöslich in Wasser (CH., S.).

Chlorameisensäureisobutylester $C_5H_9O_2Cl = ClCO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 12; E I 6). $D_4^{17,9}$: 1,0425 (v. AUWERS, *B.* **60**, 2137). $n_\alpha^{17,9}$: 1,4049; $n_{He}^{17,9}$: 1,4071; $n_\beta^{17,9}$: 1,4123; $n_\gamma^{17,9}$: 1,4167.

Chlorameisensäure-[1-chlor-pentyl-(3)-ester], Äthyl-[β-chlor-äthyl]-carbinol-chlorformiat $C_6H_{10}O_2Cl_2 = ClCO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Äthyl-[β-chlor-äthyl]-carbinol und Phosgen unter Kühlung mit Kältemischung (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 859). — Kp_{18}: 95°.

Chlorameisensäureisoamylester $C_6H_{11}O_2Cl = ClCO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 12; E I 6). D_4^{15}: 1,0321; $D_4^{18,6}$: 1,0288 (v. AUWERS, *B.* **60**, 2140). n_α^{15}: 1,4168; n_{He}^{15}: 1,4192; n_β^{15}: 1,4245; n_γ^{15}: 1,4288; $n_\alpha^{18,6}$: 1,4143; $n_{He}^{18,6}$: 1,4166; $n_\beta^{18,6}$: 1,4219; $n_\gamma^{18,6}$: 1,4264.

Chlorameisensäure-[1-chlor-hexyl-(3)-ester], [β-Chlor-äthyl]-propyl-carbinol-chlorformiat $C_7H_{12}O_2Cl_2 = ClCO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-propyl-carbinol und Phosgen unter Kühlung mit Kältemischung (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] **27**, 859). — Kp_{15}: 110°.

Chlorameisensäure-[d-octyl-(2)]-ester $C_9H_{17}O_2Cl = ClCO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Phosgen und rechtsdrehendem Octanol-(2) in Toluol + Pyridin unter Eis-Kochsalz-Kühlung (HUNTER, *Soc.* **125**, 1391). — Kp_{13}: 92°; D_4^{19}: 0,9748; n_D^{20}: 1,4282; α_D^{19}: +23,78° (unverdünnt; l = 5 cm) (HU.). Rotationsdispersion bei 19° (unverdünnt): HU. — Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat oder Kaliumbenzoat in Alkohol d-Methyl-n-hexyl-carbinol und andere Produkte (HOUSSA, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2513). Gibt mit wasserfreiem p-toluolsulfinsaurem Natrium unreinen dl-p-Toluol-sulfinsäure-[d-octyl-(2)]-ester (HOU., PH.).

Chlorameisensäure-[l-octyl-(2)]-ester $C_9H_{17}O_2Cl = ClCO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. Liefert beim Erwärmen mit Kaliumacetat Octylen, l-Methyl-n-hexyl-carbinol, dessen Acetat und Kohlendioxyd (HOUSSA, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2513). Beim Erwärmen mit Kaliumbenzoat auf dem Wasserbad entstehen l-Methyl-n-hexyl-carbinol und dessen Benzoat. Gibt beim Erhitzen mit p-toluolsulfinsaurem Natrium in Alkohol l-Methyl-n-hexyl-carbinol und andere Produkte (HOU., PH.). Beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad erhält man rechtsdrehendes 2-Chlor-octan und Kohlendioxyd (HOU., PH.).

Chlorameisensäureallylester $C_4H_5O_2Cl = ClCO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (H 12). *B.* Aus Allylalkohol und Phosgen unter Kühlung (SCHVING, SABETAY, *Bl.* [4] **43**, 858; FIERZ-DAVID, MÜLLER, *Soc.* **125**, 26). — Öl. Kp: 110° (F.-D., M.). Kp_{765}: 110—111,5° (SCH., SA.).

Äthylenglykol-O.O-dicarbonsäure-dichlorid, Äthylen-bis-chlorformiat $C_4H_4O_4Cl_2 = ClOC\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot COCl$. *B.* Beim Eintragen von Dimethylanilin oder Diäthylanilin in eine Lösung von 1 Mol Äthylenglykol und 2 Mol Phosgen in organischen Lösungsmitteln (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). — Kp_{37}: 122°.

Trimethylenglykol-O.O-dicarbonsäure-dichlorid, Trimethylen-bis-chlorformiat $C_5H_6O_4Cl_2 = ClOC\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot COCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 2609). — Kp_{41}: 135°.

Chlorameisensäure-chlormethylester $C_2H_2O_2Cl_2 = ClCO_2\cdot CH_2Cl$ (E I 6). Mol.-Refr.: KLING, FLORENTIN, *C. r.* **172**, 66. — Spaltet bei der Einw. des Salzes $PbCl_4 + 2NH_4Cl$ bei gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bei 80° Chlorwasserstoff ab (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *A. ch.* [9] **13**, 239). — Über die physiologische Wirkung und die Verwendung als Kampfstoff vgl. die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur; vgl. ferner zur physiologischen Wirkung: A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136; FEGLER, *C. r. Soc. Biol.* **100**, 222; *C.* **1929** I, 3114; VAN NIEUWENBURG, *Chem. Weekb.* **19**, 328; *C.* **1922** IV, 984. Die Dämpfe rufen bei Pflanzen Plasmolyse hervor (GUÉRIN, LORMAND, *C. r.* **170**, 402).

Chlorameisensäure-dichlormethylester $C_2HO_2Cl_3 = ClCO_2\cdot CHCl_2$ (E I 6). Mol.-Refr.: KLING, FLORENTIN, *C. r.* **172**, 66. — Liefert bei der Einw. des Salzes $PbCl_4 + 2NH_4Cl$ bei gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Phosgen (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *A. ch.* [9] **13**, 239). Liefert mit Methanol Methyl-dichlormethyl-carbonat (KL., FL., JACOB, *C. r.* **170**, 112; *A. ch.* [9] **14**, 199). Über die physiologische Wirkung und die Verwendung als Kampfstoff vgl. die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur, zur toxischen Wirkung ferner A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

Kohlensäuredichlorid, Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, Phosgen $COCl_2$ (H 13; E I 7). Literatur: A. A. FRIES, C. J. WEST, Chemical warfare [New York 1921], S. 126; E. B. VEDDER. The medical aspects of chemical warfare [Baltimore 1925], S. 77; DYSON, *Rev. Prod. chim.* **29** [1926], 253; *Chem. Reviews* **4** [1927], 109—165; R. HANSLIAN, Der chemische Krieg, 2. Aufl. [Berlin 1927], S. 41, 46; 3. Aufl., 1. Bd., Militärischer Teil [Berlin 1937]; G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 351—358; C. HÉDERER, M. ISTIN, L'arme chimique et ses blessures [Paris 1935], S. 180; F. FLURY, F. ZERNIK, Schädliche Gase [Berlin 1931], S. 222; M. SARTORI, Chimica delle sostanze aggressive, 2. Aufl. [Mailand 1939], S. 80; M. S., Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Aufl. [Braunschweig 1940], S. 67; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 3. Aufl. [Leipzig 1938], S. 260; O. MUNTSCH, Leitfaden der Pathologie und Therapie der Kampfstofferkrankungen, 5. Aufl. [Leipzig 1939], S. 27.

Bildung und Darstellung.

Kinetik der thermischen Bildung von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor zwischen 349° und 452° (Dunkelreaktion): BODENSTEIN, PLAUT, *Ph. Ch.* **110**, 399. Zur photochemischen Bildung von Phosgen aus Kohlenoxyd und Chlor bei verschiedenen Versuchsbedingungen und Kinetik dieser Reaktion vgl. B., *R.* **41**, 585; *Ph. Ch.* **130**, 422; B., ONODA, *Ph. Ch.* **131**, 153; B., LENHER, WAGNER, *Ph. Ch.* [B] **3**, 459; CATHALA, *Bl.* [4] **33**, 576; *J. Chim. phys.* **24**, 697; **25**, 190; SCHUMACHER, *Ph. Ch.* **129**, 241; SCHULTZE, *Ph. Ch.* [B] **5**, 368. Zur Bildung aus Kohlenoxyd und den Chloriden von Silber, Kupfer, Blei und Nickel bei 450—750° vgl. BELLADEN, NOLI, SOMMARIVA, *G.* **58**, 443. Phosgen entsteht ferner aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff durch Schütteln mit Siloxen in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff im Dunkeln (KAUTSKY, THIELE, *Z. anorg. Ch.* **144**, 213). Beim Leiten von Chloroform, Methylenchlorid, Dichloräthylen, Trichloräthylen und Äthylenchlorid über Kupferoxyd bei 350—550° (BIESALSKI, *Z. ang. Ch.* **37**, 317). Beim Leiten von Tetrachlorkohlenstoff und Luft über Kupferoxyd, verschiedene Metallchloride, Glas, Tonstücke, Koks, Holzkohle oder Eisen bei erhöhter Temperatur (BIE., *Z. ang. Ch.* **37**, 315). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit Gips auf 900° (BUDNIKOW, WOSNESSENSKI, Ж. **56**, 77; BU., *Ch. Z.* **49**, 431). Zur Bildung durch Einw. von rauchender Schwefelsäure oder von konz. Schwefelsäure und Pyrosulfurylchlorid auf Tetrachlorkohlenstoff vgl. LEPIN, Ж. **52**, 13; *C.* **1923** III, 823. Durch Belichtung einer Lösung von Brom in Trichlorbrommethan in Gegenwart von Sauerstoff (GRÜSS, *Z. El. Ch.* **29**, 147). Durch Erhitzen von Chlorpikrin mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 100° (SECAREANO, *Bl.* [4] **41**, 631). Neben anderen Produkten beim Leiten von Chlorwasserstoff, der bei 100° mit Chlorpikrin beladen ist, über Bimsstein bei 400° (SILBERRAD, *Chem. N.* **123**, 271; *C.* **1922** I, 403). Bildet sich ferner in geringer Menge bei der Bestrahlung von Chlorpikrin mit ultraviolettem Licht bei 10° (PIUTTI, MAZZA, *G.* **57**, 612). Bei gelindem Erwärmen von Trichlorperessigsäure (FICHTER, FRITSCH, MÜLLER, *Helv.* **6**, 505). Entsteht ferner aus Kohlensäure-bis-trichlormethylester beim Destillieren, neben Chlorameisensäure-trichlormethylester (HOOD, MURDOCK, *J. phys. Chem.* **23**, 509; *C.* **1920** I, 197) oder beim Erhitzen auf 360° im Rohr (MAROTTA, *G.* **59**, 960). Bei der Oxydation von Thiophosgen mit Luft oder Sauerstoff unter verschiedenen Bedingungen (DELÉPINE, *Bl.* [4] **31**, 775, 781, 782).

Darst. Zur Darstellung aus Kohlenoxyd und Chlor in Gegenwart von Aktivkohle vgl. ATKINSON, HEYCOCK, POPE, *Soc.* **117**, 1411; Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 369369; *C.* **1923** II, 909; S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 291; DYSON, *Rev. Prod. chim.* **29** [1926], 254. Technische Darstellung durch Behandlung von Generatorgas mit Chlor und Isolierung aus dem Reaktionsgas durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln: Chem. Fabr. Buckau, D. R. P. 362985; *C.* **1923** II, 405; DYSON. — Darstellung von besonders reinem Phosgen für physikalische und reaktionskinetische Untersuchungen: GERMANN, GAGOS, *J. phys. Chem.* **28**, 970; CATHALA, *J. Chim. phys.* **24**, 664, 684, 692, 696.

Physikalische Eigenschaften.

Erstarrt in flüssiger Luft zu einer krystallinischen Masse; E: —128° (ATKINSON, HEYCOCK, POPE, *Soc.* **117**, 1423). F: —126° (A., HEY., PO.), —127,5° (STOCK, WUSTROW, *Z. anorg. Ch.* **147**, 246). Kp_{760}: 7,95° (ST., W.), 8,2° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 328; *C.* **1926** II, 2544); Kp_{756}: 8,1° (NIKITIN, Ж. **52**, 246; *C.* **1923** III, 1557); Kp_{137}: —30° (HERBST). Dampfdruck zwischen —96,3° (1,1 mm) und +5° (678 mm): ST., W.; zwischen —88,94° (0,5 mm) und +12,6° (889,2 mm): N.; zwischen —80° (4 mm) und +50° (5,11 Atm.): A., HEY., PO., *Soc.* **117**, 1425; zwischen —23,42° (191,2 mm) und 25,03° (1410,9 mm): PATERNÒ, MAZZUCCHELLI, *G.* **50** I, 46; zwischen 0° (556,5 mm) und 27,9° (1540 mm) und zwischen 147,6° (35,6 Atm.) und 182,5° (56,4 Atm.): GERMANN, TAYLOR, *Am. Soc.* **48**, 1158; zwischen —100° und +8°: SCHLEEDE, LUKOW, *B.* **55**, 3714. Flüchtigkeit: HERBST. — Kritische Temperatur: 181,75° (G., T.), 187 ± 2° (PA., MAZ.). Kritischer Druck: 55,3 Atm. (G., T.). Dichte des flüssigen

Phosgens bei 0°: 1,432 (HERBST), 1,436 (A., HEY., Po.); bei —79°: 1,616; bei —104°: 1,679 (A., HEY., Po.); Dichten D_4^t zwischen —15,40° (1,4622) und 181,6° (0,7083): PA., MAZ., *G.* **50** I, 36, 38. Dampfdichte bei 49,9°: A., HEY., Po. Dichte des gesättigten Dampfes zwischen 60,3° und 181,6°: PA., MAZ. Ausdehnungskoeffizient: HERBST. — Oberflächenspannung bei 0°: 34,6 dyn/cm (HERBST); bei 16,7°: 19,51, bei 34,5°: 17,10, bei 46,1°: 15,42 dyn/cm (PA., MAZ., *G.* **50** I, 43). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2119.

Über das Absorptionsspektrum von Phosgengas vgl. HENRI, *C. r.* **177**, 1039. Ultraviolettabsorptionsspektrum des Dampfes und der Flüssigkeit: BREDIG, GOLDBERGER, *Ph. Ch.* **110**, 525. Ultrarotabsorptionsspektrum des Dampfes und der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff: MÁRTON, *Ph. Ch.* **117**, 108. — Dielektr.-Konst. von flüssigem Phosgen bei 0°: 4,724; bei 22°: 4,338 (SCHLUNDT, GERMANN, *J. phys. Chem.* **29**, 354). Dielektr.-Konst. des Dampfes bei 15° und 760 mm: 1,0067 (CORDONNIER, GUINCHANT, *C. r.* **185**, 1449). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: TIMPANY bei GERMANN, *Sci.* **61**, 70; *C.* **1925** I, 1566.

Löslichkeit von Phosgen in 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan, Chlorbenzol und Nitrobenzol, Xylol und 1-Chlor-naphthalin bei verschiedenen Temperaturen: ATKINSON, HEYCOCK, POPE, *Soc.* **117**, 1423; in Toluol zwischen 17° und 31,5°: A., HEY., Po.; in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Äthylacetat bei 20—21°: BASKERVILLE, COHEN, *J. ind. Eng. Chem.* **13**, 333; *C.* **1921** III, 467; in Mineralölen bei verschiedenen Temperaturen: A., HEY., Po.; PATERNÒ, MAZZUCCHELLI, *G.* **50** I, 52. Geschwindigkeit der Absorption in Wasser: CATHALA, *J. Chim. phys.* **24**, 676. Lösungsvermögen für Chlor bei —15°: PA., MA.; für Chlor und Chlorwasserstoff bei 0°, —10° und —15°: KRETOW, *Ž. prikl. Chim.* **2** [1929], 485. Dampfdruck einer bei —15° gesättigten Lösung von Chlor in Phosgen zwischen —15° und +40°: PA., MA. Dampfdruck von Lösungen von Aluminiumchlorid in Phosgen bei 0° und 25°: GERMANN, MCINTYRE, *J. phys. Chem.* **29**, 102; von $CaAl_2Cl_8$ ($2\,AlCl_3 + CaCl_2$) in Phosgen bei 0° und 25°: G., TIMPANY, *J. phys. Chem.* **29**, 1427; von $AlCl_3 + NaCl$, $BaAl_2Cl_8$ und $SrAl_2Cl_8$ in Phosgen bei 25°: G., BIROSEL, *J. phys. Chem.* **29**, 1472. — Dichte von Lösungen von Aluminiumchlorid in Phosgen bei 0° und 25°: G., *J. phys. Chem.* **29**, 140; von $CaAl_2Cl_8$ in Phosgen bei 0° und 25°: G., T. — Adsorption von Phosgen an aktive Kohle bei 14°, 18° und 100°: BUNBURY, *Soc.* **121**, 1528; an trockne und an wasserhaltige aktive Kohle: HERBST, *Bio. Z.* **118**, 107; an verschiedene Bodensorten: DU BELLAY, HOUDARD, *C. r.* **170**. 236. Absorption durch Gummi und gummiertes Gewebe: RECTOR, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 1132; *C.* **1924** I, 2390. — Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Aluminiumchlorid in Phosgen bei —45°, 0° und 25°: GERMANN, *J. phys. Chem.* **29**, 1148; von $CaAl_2Cl_8$ in Phosgen bei 0° und 25°: G., TIMPANY, *J. phys. Chem.* **29**, 1428.

Chemisches Verhalten.

Phosgen zersetzt sich nicht in Glasgefäßen am Licht (GERMANN, *J. phys. Chem.* **28**, 883, 886). Kinetik der thermischen Zersetzung des Phosgens: ATKINSON, HEYCOCK, POPE, *Soc.* **117**, 1415; CHRISTIANSEN, *Ph. Ch.* **103**, 99; BODENSTEIN, PLAUT, *Ph. Ch.* **110**, 410; INGLESON, *Soc.* **1927**, 2251. Phosgen zerfällt beim Erhitzen nicht nur in Kohlenoxyd und Chlor, sondern in sehr geringem Maße auch in Kohlendioxyd und Tetrachlorkohlenstoff; der Zerfall vollzieht sich bei 400—500° langsam und ist stark abhängig von katalytischen Einflüssen (STOCK, WUSTROW, *Z. anorg. Ch.* **147**, 255). Zersetzung und Rückbildung von Phosgen beim Leiten über Kupferoxyd bei 450°: BIESALSKI, *Z. ang. Ch.* **37**, 317. Bei der Elektrolyse von Phosgen oder einer Lösung von Aluminiumchlorid in Phosgen entstehen Kohlenoxyd und Chlor (GERMANN, *Sci.* **61**, 70; *C.* **1925** I, 1566). Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf Phosgen und Wasserstoff entstehen bei 11—12° Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Spuren von Formaldehyd, bei 80—88° dagegen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan und Chlorwasserstoff (BREDIG, GOLDBERGER, *Ph. Ch.* **110**, 527). Geringe Mengen Formaldehyd erhält man auch neben Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff beim Überleiten von Phosgen mit Wasserstoff über Palladium auf Bimsstein, über Vanadiumcarbid oder über Nickel auf Bimsstein bei Temperaturen von 300—450° (v. WARTENBERG, MUCHLINSKI, RIEDLER, *Z. ang. Ch.* **37**, 458).

Über Reaktionen von Phosgen mit anorganischen Verbindungen s. DYSON, *Chem. Reviews* **4** [1927], 125. Elektronenemission beim Eintropfen von Natrium-Kalium-Legierungen in gasförmiges Phosgen: BROTHERTON, *Pr. roy. Soc.* [A] **105**, 468; *C.* **1924** I, 2909; RICHARDSON, BR., *Pr. roy. Soc.* [A] **115**, 20; *C.* **1927** II, 1663. Phosgen macht aus Kaliumjodid Jod frei (GERMANN, *J. phys. Chem.* **28**, 883; vgl. a. DELÉPINE, *Bl.* [4] **27**, 282). Kupferbronze löst sich in Phosgen bei Anwesenheit von Pyridin unter starker Erwärmung (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 233). Beim Erhitzen von Berylliumoxyd mit Phosgen entsteht Berylliumchlorid (MATIGNON, CATHALA, *C. r.* **181**, 1066; **182**, 601). Phosgen liefert beim Behandeln mit Magnesiumbromid-hydrosulfid in Benzol anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad Kohlenoxysulfid (MINGOIA, *G.* **56**, 841). Bei der Einw. von Phosgen auf Calciumsulfat (BUDNIKOW, WOSNESSENSKI, Ж. **56**, 76; BUD., *Ch. Z.* **49**, 431; BUD., SCHILOW, *Izv. Ivanovo-Voznesensk. politech. Inst.* **8**, 1. Tl., S. 44; *C.* **1925** I, 350; *Z. ang. Ch.* **37**, 1020) oder auf Calciummetaphosphat (BUD., SCH.) bei Anwesenheit oder Abwesenheit von aktiver Kohle

entstehen bei 350—1000° je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Mengen von Calciumchlorid und andere Produkte. Reaktion mit Phosphorsäure und anderen Phosphaten: Bud., Sch. Phosgen gibt mit gasförmigem Phosphorwasserstoff in Toluol Carbophosphid (S. 103) (Cuneo, *R. A. L.* [5] **32** II, 231). Glänzende Kupfer-, Zink- und Aluminiumfolien verlieren in flüssigem Phosgen im diffusen Licht in Glasgefäßen nicht ihren Glanz; im Sonnenlicht korrodieren Kalium, Kupfer und Zink nur leicht, Aluminium entwickelt sofort heftig Kohlenoxyd (Germann, *J. phys. Chem.* **28**, 884). Aluminiumamalgam wird von flüssigem Phosgen unter Kohlenoxydentwicklung gelöst, Zink- und Kupferamalgam werden nicht angegriffen (Ger., *J. phys. Chem.* **28**, 884). Reaktion mit Aluminiumchlorid unter Bildung von $COCl_2 + 2AlCl_3$: Ger., *Sci.* **61**, 71; *C.* **1925** I, 1566. Metalle wie Kalium, Magnesium, Calcium reagieren mit Lösungen von Aluminiumchlorid in flüssigem Phosgen mehr oder weniger leicht unter Bildung von „Phosgenaten" je nach der Löslichkeit des Doppelsalzes aus dem Metallchlorid und Aluminiumchlorid (Ger., *J. phys. Chem.* **28**, 885; Ger., Gagos, *J. phys. Chem.* **28**, 965). In Gegenwart von Aluminiumchlorid gibt Eisen mit Phosgen im Sonnenlicht Eisen(III)-chlorid (Ger., *J. phys. Chem.* **28**, 884). Nach Delépine, Ville (*Bl.* [4] **27**, 288) greift Phosgen Eisen nur in Gegenwart von Chlor an. Phosgen liefert mit Arsentrifluorid auf dem Wasserbad anscheinend Kohlenoxyfluorid (Steinkopf, Herold, *J. pr.* [2] **101**, 81). Phosgen wird entgegen älteren Angaben durch Wasser fast momentan verseift (Rona, *Z. exp. Med.* **13**, 17; *C.* **1921** III, 374; Paternò, Mazzucchelli, *G.* **50** I, 48; Vles, *R.* **53** [1934], 964; vgl. indessen Delépine, Douris, Ville, *Bl.* [4] **27**, 286); die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die beiden Reaktionsprodukte Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff und auch durch andere Säuren herabgesetzt (Pa., Maz.).

Über Reaktionen von Phosgen mit organischen Verbindungen s. Dyson, *Chem. Reviews* **4** [1927], 134. Einw. auf Gasolin, Chloroform, Toluol, Eisessig und russisches Mineralöl: Baskerville, Cohen, *J. ind. Eng. Chem.* **13**, 333; *C.* **1921** III, 467. Phosgen gibt mit ungesättigten aliphatischen und fettaromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Toluol bei 35—40° in β-Stellung chlorierte Säurechloride, z. B. mit Äthylen β-Chlor-propionylchlorid, mit Styrol β-Chlor-hydrozimtsäurechlorid; mit ungesättigten aliphatischen und fettaromatischen Alkoholen entstehen in β-Stellung chlorierte γ-Butyrolactone, z. B. mit Allylalkohol β-Chlor-butyrolacton, mit Zimtalkohol β-Chlor-α-phenyl-butyrolacton; Umsetzung mit α-Terpineol ohne Lösungsmittel bei 35° und 50 mm Druck führt zu einem Lacton $C_{11}H_{17}O_2Cl$ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2460) (Pace, *G.* **59**, 580). Über die Darstellung von Chlorameisensäureestern aliphatischer, aromatischer oder hydroaromatischer Alkohole durch Umsetzung mit Phosgen bei Gegenwart tertiärer Basen wie Antipyrin, Dimethylanilin oder von säurebindenden Mitteln wie wasserfreier Soda in nichtwäßrigen Medien vgl. Bayer & Co., D. R. P. 118536, 118537; *C.* **1901**, 651; *Frdl.* **6**, 1166; Merck, D. R. P. 251805; *C.* **1912**, 1503; *Frdl.* **11**, 82; Oesper, Broker, Cook, *Am. Soc.* **47**, 2609. Phosgen liefert mit Äthylenchlorhydrin bei 0° (Nekrassow, Komissarow, *J. pr.* [2] **123**, 163; Ж. **61**, 1935) oder bei Zimmertemperatur unter Druck (Schotte, Priewe, Roescheisen, *H.* **174**, 142) sowie mit [β-Chlor-äthyl]-nitrit bei 65° unter Druck (N., K.) Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester]. Gibt mit Methylmercaptan oberhalb 0° in sehr schlechter, bei Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid bei —18° bis —20° in guter Ausbeute Thiokohlensäure-S-methylester-chlorid (Arndt, Milde, Eckert, *B.* **56**, 1983). Bei der Einw. von überschüssigem Phosgen auf eine äther. Lösung von 3-Dimethylamino-phenol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak bilden sich geringe Mengen Carbamidsäure-[3-dimethylamino-phenylester], während man bei der Einw. von Phosgen auf 2- und 4-Dimethylamino-phenol in Äther nur die entsprechenden Bis-[2- bzw. 4-dimethylamino-phenyl]-carbonate erhält (Stedman, *Biochem. J.* **20**, 723, 725, 726). Liefert mit erwärmtem oder in gekühltem Benzol gelöstem Diphenylarsin Diphenylchlorarsin (Steinkopf, Schubart, Schmidt, *B.* **61**, 680).

$(CH_3)_2C \cdot HC < ^{CH_2—CH_2}_{CH_2 \cdot CHCl} > C \cdot CH_3$ (O ——— CO)

H 16, Z. 30 v. u. statt „die Verbindung $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ *(Syst. No. 1874)" lies „N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff (H* **12**, *418)".*

Z. 29 v. u. hinter „1900" füge ein „; vgl. Groth, Ch. Kr. **5**, *179."*

Physiologische Wirkung; Verwendung.

Zur physiologischen und toxischen Wirkung vgl. die S. 12 angeführte Buchliteratur; vgl. ferner Lo Monaco, *Arch. Farmacol. sperim.* **29** [1920], 18; *C.* **1920** III, 775; Meek, Eyster, *Am. J. Physiol.* **51**, 303; *C.* **1921** I, 51; Laqueur, Magnus, *Z. exp. Med.* **13**, 31; *C.* **1921** III, 132, 133; Koontz, *Arch. internal Med.* **36**, 207; *C.* **1926** I, 3494. Ältere Literatur über Phosgenvergiftungen bei der Chloroformnarkose s. bei Wiki, *Rev. méd. Suisse rom.* **41** [1921], 47.

Über die Verwendung in der chemischen Industrie vgl. Dyson, *Rev. Prod. chim.* **29**, 257; *C.* **1926** II, 291; G. Cohn in F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl.,

Bd. III [Berlin-Wien], S. 356. — Über Verwendung von Phosgen als Kampfstoff (in der französischen Literatur oft Collongite genannt) und Schutzmaßnahmen vgl. die S. 12 angeführte Buchliteratur; ferner VAN NIEUWENBURG, *Chem. Weekb.* **19**, 327; *C.* **1922** IV, 984. Über die Seßhaftigkeit von Phosgen im Gelände vgl. LEITNER, *Militärw. tech. Mitt. Wien* **57** [1926], 665. Phosgen wird durch eine wäßr. Lösung von Brom, Soda und Seifenlauge (DESGREZ, GUILLEMARD, SAVÈS, *C. r.* **171**, 1178) oder von Schwefelleber und Seifenlauge (D., GUI., LABAT, *C. r.* **172**, 342) unschädlich gemacht.

Analytisches.

Nachweis von Phosgen in Chloroform: DIETZ, *Boll. chim.-farm.* **59**, 416; *C.* **1922** II, 229; in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff: BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. III [Berlin 1932], S. 860, 864. Bestimmung von Phosgen durch Zersetzung mit ca. 50%iger Natronlauge und Rücktitration der Natronlauge mit 1n-Salzsäure oder durch Leiten über erhitzten, mit Zinkstaub versetzten Asbest, Behandeln mit verd. Salpetersäure und Titration des Chlors: REEVES, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 279 T; *C.* **1924** II, 2065. Bestimmung neben Chlor und Chlorwasserstoff: R.; ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* **5** [1926], 17; DELÉPINE, Mitarb., *Bl.* [4] **27**, 283, 292. Bestimmung in Gasgemischen: BREDIG, v. GOLDBERGER, *Gas-Wasserfach* **67**, 490; *C.* **1924** II, 2307; in Abgasen und in rohem Titanchlorid durch Zersetzung mit Wasser: DELÉPINE, Mitarb.

Additionelle Verbindungen.

$CaAl_2Cl_8 + 2COCl_2$. Krystalle. Dampfdruck bei 25°: GERMANN, TIMPANY, *Am. Soc.* **47**, 2278; s. a. GER., GAGOS, *J. phys. Chem.* **28**, 967. Reagiert mit Calcium unter Abscheidung von $CaAl_2Cl_8$ und Kohlenoxyd-Entwicklung (GER., GA.; GER., T.). — $5SrAl_2Cl_8 + 9COCl_2$. Dampfdruck bei 25°: 950 mm (GER., BIROSEL, *J. phys. Chem.* **29**, 1476). — $SrAl_2Cl_8 + COCl_2$. Dampfdruck bei 25°: 175 mm (GER., BI.). — $3BaAl_2Cl_8 + 8COCl_2$. Dampfdruck bei 25°: 625 mm (GER., BI.). — $BaAl_2Cl_8 + COCl_2$. Dampfdruck bei 25°: 290 mm (GER., BI.).

Trichloressigsäure-trichlormethylester, Perchlor-methylacetat $C_3O_2Cl_6 = CCl_3\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$ (H 17; E I 8). Zur Bildung durch Elektrolyse von Trichloressigsäure vgl. GIBSON, *Soc.* **127**, 478. — Toxische Wirkung auf Protozoen (Colpidium und Glaucoma): WALKER, *Biochem. J.* **22**, 299.

Kohlensäure-methylester-trichlormethylester, Methyl-trichlormethyl-carbonat, α.α.α-Trichlor-dimethylcarbonat $C_3H_3O_3Cl_3 = CCl_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3$ (H 17; E I 8). *B.* Beim Behandeln von Chlorameisensäure-trichlormethylester mit Methanol; wurde nicht rein erhalten (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* 170, 112; *A. ch.* [9] **14**, 202). — Flüssigkeit. Riecht stechend und reizt die Augen (K., F., J.). Ist bei —70° sehr viscos (K., F., J.). Kp_{760}: 165° (unkorr.; Zers.); Kp_{50}: 86°; D^{15}: 1,535 (K., F., J.). — Liefert bei der Chlorierung zunächst Chlormethyl-trichlormethyl-carbonat, bei weitgehender Chlorierung entstehen Pentachlor-dimethylcarbonat und Hexachlor-dimethylcarbonat (K., F., J., *C. r.* **170**, 113; *A. ch.* [9] **14**, 205). Gibt mit dem Salz $PbCl_4 + 2NH_4Cl$ bei gleichzeitiger Einw. von ultraviolettem Licht bei 75° kein Gas (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *A. ch.* [9] **13**, 240). Bei der Hydrolyse entsteht Formaldehyd (G., R., U.). Liefert mit Methanol Dimethylcarbonat und Chlorameisensäuremethylester, mit überschüssigem Methanol nur Dimethylcarbonat (K., F., J., *A. ch.* [9] **14**, 203). Beim Behandeln mit Anilinwasser entstehen N.N'-Diphenylharnstoff und Carbanilsäuremethylester (K., F., J., *A. ch.* [9] **14**, 202). — Zur Giftwirkung vgl. A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

Kohlensäure - chlormethylester - trichlormethylester, Chlormethyl - trichlormethyl-carbonat, α.α.α.α'-Tetrachlor-dimethylcarbonat $C_3H_2O_3Cl_4 = CCl_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2Cl$ (E I 8). *B.* Beim Chlorieren von Methyl-trichlormethyl-carbonat; wurde nicht rein erhalten (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 113; *A. ch.* [9] **14**, 205). — Ölige Flüssigkeit von stechendem Geruch. Wird bei —70° viscos (K., F., J., *C. r.* **170**, 235; *A. ch.* [9] **14**, 206). Kp_{50}: 110°; D^{15}: 1,631 (K., F., J.). — Zersetzt sich bei ca. 150° (K., F., J.). — Zur Giftwirkung vgl. A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

Kohlensäure-dichlormethylester-trichlormethylester, Dichlormethyl-trichlormethyl-carbonat, Pentachlor-dimethylcarbonat $C_3HO_3Cl_5 = CCl_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CHCl_2$. *B.* Bei weitgehender Chlorierung von Methyl-trichlormethyl-carbonat, neben Hexachlordimethylcarbonat (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 113, 235; *A. ch.* [9] **14**, 206). — Viscose Flüssigkeit. Riecht phosgenähnlich. Erstarrt bei ca. —30°; Kp: 196° (leichte Zersetzung); Kp_{50}: 115°; D^{15}: 1,686 (K., F., J.). — Zur Giftwirkung vgl. A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136.

Kohlensäure-bis-trichlormethylester, Bis-trichlormethyl-carbonat, Hexachlordimethylcarbonat, Perchlor-dimethylcarbonat, „Triphosgen" $C_3O_3Cl_6 = CO(O\cdot CCl_3)_2$[1]) (H 17; E I 8). Über eine heterocyclische Formulierung vgl. MAROTTA, *G.* **59**, 958. — *B.* Bei der Chlorierung von Dimethylcarbonat oder dessen Chlorsubstitutionsprodukten mit Chlor unter Belichtung mit einer Metallfadenlampe (KLING, FLORENTIN, JACOB, *C. r.* **170**, 113, 235; *A. ch.* [9] **14**, 210; BAYER & Co., D. R. P. 297933; *C.* **1921** II, 803; *Frdl.* **13**, 126). Bei der vollständigen Chlorierung von technischem, Dimethylcarbonat enthaltendem Chlorameisensäuremethylester (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *A. ch.* [9] **13**, 263). — Krystalle (aus Äther, Petroläther oder Benzol). Monoklin (M.). F: 76° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 338; *C.* **1926** II, 2544), 78° (K., F., J.), 79° (G., R., U.; M.). Kp_{760}: 203° (Zers.); Kp_{50}: 124° (K., F., J.); Kp_{36}: 117°; Kp_{22}: 105° (G., R., U.). Flüchtigkeit: H. D^{80}: 1,629 (G., R., U.). — Löslich in Äther, Petroläther und Benzol (M.). — Zersetzt sich bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen im Rohr auf 310° nicht wesentlich, bei 3-stdg. Erhitzen auf 360° entsteht Phosgen und eine gelbliche Flüssigkeit (M.). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Schwefelsäure (M.). Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen die Zersetzungsprodukte des Phosgens (M.). Liefert mit dem Salz $PbCl_4 + 2NH_4Cl$ bei gleichzeitiger Einw. von ultraviolettem Licht bei 80° wenig Chlor und Phosgen (G., R., U.). Gibt bei der Einw. von 2 Mol Methanol Methyl-trichlormethyl-carbonat und Chlorameisensäuremethylester, bei der Einw. von überschüssigem Methanol nur Dimethylcarbonat (K., F., J.). Bei der Einw. von Natriumphenolat entsteht Kohlensäurediphenylester (G., R., U.; M.). — Liefert mit Anilin und Wasser N.N'-Diphenyl-harnstoff (G., R., U.; M.). — Giftwirkung auf Protozoen (Colpidium und Glaucoma): WALKER, *Biochem. J.* **22**, 299; auf die Atmungsorgane von Säugetieren: A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136. Über die Verwendung als Kampfstoff s. die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur.

Chlorameisensäure-trichlormethylester, Perchlormethylformiat, „Diphosgen", „Perstoff", Superpalit $C_2O_2Cl_4 = ClCO_2\cdot CCl_3$[1]) (H 18; E I 8). *B.* Beim Sättigen von Methylformiat mit Chlor im Licht einer Metallfadenlampe unter Erhitzen (BAYER & Co., D. R. P. 297933; *C.* **1921** II, 803; *Frdl.* **13**, 126). — Technische Darstellung: S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 293. — Kp_{760}: 127°; Kp_{18}: 41°; Kp_4: 20°; Kp_1: 0°; $Kp_{0,13}$: —20° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 330; *C.* **1926** II, 2544). Flüchtigkeit: H. Viscosität und Oberflächenspannung bei 0°: H. Mol.-Refr.: KLING, FLORENTIN, *C. r.* **172**, 66. — Liefert mit dem Salz $PbCl_4 + 2NH_4Cl$ bei gleichzeitiger Einw. von ultraviolettem Licht Chlor (GRIGNARD, RIVAT, URBAIN, *A. ch.* [9] **13**, 239). Wird von Wasser momentan zerlegt (RONA, *Z. exp. Med.* **13**, 26; *C.* **1921** III, 374), ist dagegen nach HERBST wasserbeständig. Liefert mit Methanol Methyl-trichlormethyl-carbonat (K., F., JACOB, *C. r.* **170**, 112; *A. ch.* [9] **14**, 202). Gibt bei allmählichem Erhitzen mit Äthylenchlorhydrin auf 210° Kohlensäure-bis-[β-chlor-äthylester] (NEKRASSOW, KOMISSAROW, *J. pr.* [2] **123**, 164; Ж. **61**, 1936). Kocht man mit [β-Chlor-äthyl]-nitrit, so entsteht hauptsächlich Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] (N., K.).

Zur physiologischen und toxischen Wirkung und über die Verwendung als Kampfstoff vgl. die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur; vgl. ferner FEGLER, *C. r. Soc. Biol.* **100**, 222; *C.* **1929** I, 3114; A. MAYER, MAGNE, PLANTEFOL, *C. r.* **172**, 136; VAN NIEUWENBURG, *Chem. Weekb.* **19**, 328; *C.* **1922** IV, 984; FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 567; *C.* **1921** III, 565; HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 331. — Wird durch eine wäßr. Lösung von Brom, Soda und Seifenlauge (DESGREZ, GUILLEMARD, SAVÈS, *C. r.* **171**, 1179) oder von Schwefelleber und Seifenlauge (D., GUI., LABAT, *C. r.* **172**, 342) unschädlich gemacht.

Trichlormethansulfinsäure $CHO_2Cl_3S = CCl_3\cdot SO_2H$ (H 18). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Trichlormethansulfochlorid mit Wasser (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 37). — $NaCO_2Cl_3S$. Sehr leicht löslich in Wasser (PRANDTL, SENNEWALD, *B.* **62**, 1760). Zersetzt sich auch im trocknen Zustand beim Aufbewahren unter Entwicklung eines stechenden Geruchs (Autoxydation?). Gibt bei der Oxydation mit 10%iger Salpetersäure Trichlornitrosomethan.

Trichlormethansulfonsäurechlorid, Trichlormethansulfochlorid $CO_2Cl_4S = CCl_3\cdot SO_2Cl$ (H 19). Zur Bildung nach LOEW (*Z.* **1869**, 82 Anm.) vgl. PRANDTL, SENNEWALD, *B.* **62**, 1760. — Läßt sich entgegen den Angaben von HANTZSCH (*A.* **296**, 86) aus siedendem Wasser nicht unverändert umkrystallisieren (BATTEGAY, KERN, *Bl.* [4] **41**, 34). — Zersetzt sich in heißem Nitrobenzol unter Bildung von Phosgen (B., K.). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub in trocknem Äther in Stickstoffatmosphäre bei Gegenwart oder Abwesenheit von Kupfer oder Eisen unter Schwefeldioxyd-Entwicklung eine Chlor und Schwefel enthaltende Verbindung (Krystalle von betäubendem Geruch; F: ca. 180°; mit Wasserdampf

[1]) Über Konstitution und Eigenschaften der $-O\cdot CCl_3$-Gruppe s. KLING, FLORENTIN, *C. r.* **172**, 63.

flüchtig; beständig gegen Wasser, Permanganat und Brom) (B., K.). Reagiert mit Wasser in der Kälte sehr langsam, schneller beim Kochen unter Bildung von Chloroform, Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefeldioxyd; im Anfang der Reaktion tritt Trichlormethansulfinsäure auf (N., K.; vgl. auch DURAND, NAVES, *Bl.* [4] **41**, 632). Beim Kochen mit Alkohol entsteht neben Acetaldehyd zunächst Trichlormethansulfinsäure, die im weiteren Verlauf der Reaktion unter Bildung von Chloroform, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd zerfällt (B., K.). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Trichlormethansulfochlorid in Benzol tritt Rotfärbung unter Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxyd-Entwicklung auf; bei nachfolgendem Erhitzen entsteht Triphenylcarbinol (B., K.). — Gibt bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Schwefeldioxyd-Entwicklung eine rote schwammige Masse (B., K.). Mit überschüssigem Anilin bildet sich trichlormethansulfinsaures Anilin und Anilin-hydrochlorid, nach dem Entfernen des Anilins mit Wasserdampf hinterbleibt ein harziges, violettes, in Alkohol lösliches Produkt von indulinartigem Charakter, das Baumwolle violett färbt; analog verläuft die Reaktion mit m-Toluidin (B., K.). Liefert beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin in absol. Alkohol auf 80—90° 2.3-Diamino-phenazin-hydrochlorid (B., K.). Gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff (B., K.).

Trichlormethansulfonitrit $CO_4NCl_3S = CCl_3 \cdot SO_2 \cdot NO_2$ (H 19). Ist von PRANDTL, SENNEWALD (*B.* **62**, 1754) als Trichlornitrosomethan (E II 1, 39) erkannt worden.

Bromameisensäureäthylester $C_3H_5O_2Br = BrCO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 8). *B.* Beim Behandeln von Kohlensäuredibromid mit 2 Mol Alkohol in Petroläther in einer Kältemischung (ROSENMUND, DÖRING, *Ar.* **1928**, 279). Bei der Einw. von Brom auf N.N'-Bis-[carbäthoxy-mercuri]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester in heißem Benzol, neben anderen Produkten (DIELS, UTHEMANN, *B.* **53**, 729). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Reizt zu Tränen. Raucht schwach an der Luft (R., D.). Kp: 116° (R., D.). Zersetzt sich leicht; selbst in Glasröhren eingeschmolzene Präparate verfärben sich nach wenigen Tagen (R., D.).

Bromameisensäurepropylester $C_4H_7O_2Br = BrCO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kohlensäuredibromid und Propylalkohol in Petroläther in einer Kältemischung (ROSENMUND, DÖRING, *Ar.* **1928**, 279). — Wasserklare Flüssigkeit. Reizt die Augen stark zum Tränen. Kp_{108}: 79—80°.

Bromameisensäureisoamylester $C_6H_{11}O_2Br = BrCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Kohlensäuredibromid und Isoamylalkohol in Petroläther in einer Kältemischung (ROSENMUND, DÖRING, *Ar.* **1928**, 280). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 58°.

Kohlensäurechloridbromid, Carbonylchlorobromid COClBr (H 19). *B.* Beim Aufbewahren von Chlorbromjodmethan an der Luft (GARINO, TEOFILI, *G.* **56**, 851).

Kohlensäuredibromid, Kohlenoxybromid, Carbonylbromid, Bromphosgen $COBr_2$ (H 20; E I 9). Zur Darstellung nach v. BARTAL (*A.* **345**, 349) vgl. ROSENMUND, DÖRING, *Ar.* **1928**, 279; SCHUMACHER, LENHER, *B.* **61**, 1672. Über das Gleichgewicht $CO + Br_2 \rightleftharpoons COBr_2$ im Dunkeln und im Licht vgl. SCH., L.; L., SCH., *Ph. Ch.* **135**, 87. — Besitzt einen dumpfen, süßlichen, unangenehmen Geruch (SCH., L.). Wird zweckmäßig in zugeschmolzenen Gefäßen über Antimon- oder Silberpulver aufbewahrt (SCH., L.). D^{15}: 2,52 (SCH., L.). Dampfdruck zwischen —50° und +25°: SCH., L. — Kinetik der thermischen Zersetzung: L., SCH.; SCH., L. Reagiert schnell mit Alkalien unter Bildung der entsprechenden Carbonate und Bromide (SCH., L.). — Physiologische Wirkung: SCH., L. Zur Verwendung als Kampfstoff s. die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur.

Kohlensäure-dimethylester-dibromid, Dibromdimethoxymethan, Dibrommethylal $C_3H_6O_2Br_2 = CBr_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Methylal unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (FEIST, *Z. ang. Ch.* **35**, 489). — Etwas stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 14,5—15°. — Färbt sich beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr nach etwa einer Woche gelblich. Wird durch Wasser unter Bildung von Methanol, Kohlendioxyd und Bromwasserstoffsäure hydrolysiert; daneben bilden sich geringe Mengen Formaldehyd und Ameisensäure. Liefert mit β-Naphthol in Äther Methyl-β-naphthyl-äther, mit Natriumcinnamat Zimtsäuremethylester, mit Natriummalonester in Ligroin Methylmalonsäure-diäthylester, mit Natrium-acetessigester in Ligroin α-Methyl-acetessigsäure-äthylester, mit Anilin in Äther Methylanilin.

Dijodmethandisulfonsäure $CH_2O_6I_2S_2 = CI_2(SO_3H)_2$ (H 20).

H 20, Z. 22 v. o. statt „Kaliumdisulfit" lies „Kaliumdicarbonat".

[HOMANN]

Ammoniakderivate der Kohlensäure.

Carbamidsäure $CH_3O_2N = H_2N\cdot CO_2H$ (H 20; E I 9). *B.* Entsteht intermediär bei der Hydrolyse einer Cyansäure-Lösung bei 5—7° (FEARON, DOCKERAY, *Biochem. J.* **20**. 14). — Über die Stärke der Säure vgl. FAURHOLT, *Math.-phys. Medd. danske Vid. Selsk.* **3** [1920/21], Nr. 20, S. 107. — Bestimmung neben Cyanat: FEA., *Biochem. J.* **17**, 801.

Ammoniumcarbamat $NH_4CH_2O_2N$. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 348. *B.* Zur Bildung aus Kohlendioxyd und Ammoniak nach verschiedenen Verfahren vgl. TERRES, WEISER, *Z. El. Ch.* **27**, 183; MATIGNON, FRÉJACQUES, *Bl.* [4] **31**, 308; KAY, *Biochem. J.* **17**, 280; BASF, D. R. P. 294793, 295389; *Frdl.* **13**, 187, 188; BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 97; ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 163. Wärmetönung bei der Bildung aus Ammoniak und Kohlendioxyd: CLARK, HETHERINGTON, *Am. Soc.* **49**, 1909; ältere Literatur s. GMELINS Handbuch, Syst. Nr. 23, S. 350. Prismen und Blättchen (aus Wasser), die an trockner Luft ziemlich beständig sind, an feuchter Luft aber rasch zerfallen (T., W., *Z. El. Ch.* **27**, 182). Dissoziationstemperatur bei Atmosphärendruck: 59,4° (HOFMANN, HARTMANN, *B.* **58**, 2472 Anm. 7). Dissoziationsdruck bei 81°: 3,18 Atm., bei 93°: 5,20 Atm. (MATIGNON, FRÉJACQUES, *Bl.* [4] **29**, 26; **31**, 312; *A. ch.* [9] **17**, 267); zwischen 10,03° (29,2 mm) und 44,86° (331,6 mm): BRIGGS, MIGRDICHIAN, *J. phys. Chem.* **28**, 1127; Dissoziationsdruck des geschmolzenen Salzes bei ca. 152°: ca. 88 Atm. (JÄNECKE, *Z. El. Ch.* **35**, 727). Zu den Angaben von FICHTER, BECKER (*B.* **44**, 3478) über den Dissoziationsdruck bei 130° und 133° vgl. MA., FR., *Bl.* [4] **31**, 316. Molekularwärme C_p von festem Ammoniumcarbamat zwischen —260,65° (0,248 cal/Mol) und +22,3° (31,31 cal/Mol): CLUSIUS, HARTECK, *Ph. Ch.* **134**, 258. 1 l flüssiges Ammoniak löst ca. 1,5 g (BLAIR; vgl. a. J., *Z. El. Ch.* **35**, 718). Löslichkeit in Wasser und in wäßr. Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen: J., *Z. El. Ch.* **35**, 720. Löslichkeitsdiagramm des binären Systems mit Ammoniak: J., *Z. El. Ch.* **35**, 718. Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen im System mit Wasser, Ammoniak und Ammoniumdicarbonat: J., *Z. El. Ch.* **35**, 717; vgl. TERRES, WEISER, *Z. El. Ch.* **27**, 192; T., BEHRENS, *Ph. Ch.* [A] **139**, 713. Thermische Analyse des binären Systems mit Ammoniumdicarbonat: J., *Z. El. Ch.* **35**, 718. Siedediagramm des quaternären Systems mit Wasser, Ammoniak und Ammoniumdicarbonat bei Atmosphärendruck: J., *Z. El. Ch.* **35**, 727. Elektrische Leitfähigkeit wäßriger und ammoniakalischer Lösungen bei 0°: FAURHOLT, *J. Chim. phys.* **22**, 11. Über das Gleichgewicht Ammoniumcarbamat ⇌ Harnstoff s. S. 36. Gleichgewicht zwischen Ammoniumcarbamat und Ammoniumcarbonat und Geschwindigkeit seiner Einstellung bei 0° und 18° in Wasser sowie in Ammoniak, Ammoniumchlorid oder Ammoniak + Ammoniumchlorid enthaltenden wäßrigen Lösungen: FAU., *Math.-phys. Medd. danske Vid. Selsk.* **3** [1920/21], Nr. 20, S. 20; *Z. anorg. Ch.* **120**, 93, 99; **122**, 132; *Aarsskr. Veterin.-Landboh.* **1924**, 84, 88; *C.* **1924** II, 1336; *J. Chim. phys.* **22**, 14, 17; vgl. WEGSCHEIDER, *Z. anorg. Ch.* **121**, 110. Das Gleichgewicht wird in Ammoniak und Ammoniumchlorid enthaltender Lösung durch Zusatz von Natriumchlorid zuungunsten des Carbamats verschoben (FAU., *Math.-phys. Medd. danske Vid. Selsk.* **3**, Nr. 20, S. 58). Wird in überschüssiger Säure — auch in acetathaltiger Essigsäure — sehr rasch, in alkal. Lösung langsam zersetzt; die Zersetzungsgeschwindigkeit in Natronlauge nimmt bei Temperaturerniedrigung und Erhöhung der Natriumhydroxyd-Konzentration ab (FAU., *Math.-phys. Medd. danske Vid. Selsk.* **3**, Nr. 20, S. 21, 42; *Z. anorg. Ch.* **120**, 96, 101). Gibt beim Verdampfen im Ammoniak-Strom und Leiten durch ein auf schwache Rotglut erhitztes Hartglasrohr Harnstoff und Ammoniumcyanat (WERNER, *Soc.* **117**, 1052). Bestimmung neben Ammoniumcarbonat: FAU., *Math.-phys. Medd. danske Vid. Selsk.* **3**, Nr. 20, S. 10. — Kaliumsalze: KCH_2O_2N. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 868. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Ammoniumcarbamat und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 98). Krystallpulver. Sehr schwer löslich in flüssigem Ammoniak. — K_2CHO_2N. *B.* Aus Ammoniumcarbamat und 2 Mol Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (BL.). Krystallin. Sehr schwer löslich in flüssigem Ammoniak.

Carbamidsäuremethylester, Urethylan $C_2H_5O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 21; E I 9). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Nr. 9, S. 9. — Liefert beim Einleiten von Chlor in wäßr. Lösung unter Eiskühlung Dichlorcarbamidsäure-methylester (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 18; DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1543). Bei der Einw. von Chlor in Methanol entsteht Methylendicarbamidsäure-dimethylester (D., CH.). Gibt bei gelindem Erwärmen mit 0,5 Mol α.β-Dichlor-diäthyläther [β-Chlor-äthyliden]-dicarbamidsäure-dimethylester (H.). — Über das physiologische Verhalten von Urethylan vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1186.

Äthoxymethylcarbamidsäure-methylester, Äthoxymethylurethylan $C_5H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxyacetamid bei der Einw. von Brom und Natrium-

methylat in Methanol (BLAISE, MILIOTIS, *C. r.* **183**, 219). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 97°. — Gibt beim Erwärmen mit 1%iger Salzsäure Äthylalkohol, Formaldehyd, Carbamidsäuremethylester und Methylendicarbamidsäure-dimethylester.

Methylendicarbamidsäure-dimethylester, Methylendiurethylan $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_2(NH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von Carbamidsäuremethylester (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1540). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 1%iger Salzsäure auf Äthoxymethylcarbamidsäure-methylester in der Wärme (BLAISE, MILIOTIS, *C. r.* **183**, 220). — Nadeln (aus Äther). F: 124° (D., CH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser (D., CH.).

[β-Chlor-äthyliden]-dicarbamidsäure-dimethylester, [β-Chlor-äthyliden]-diurethylan $C_6H_{11}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Carbamidsäuremethylester mit 0,5 Mol α.β-Dichlor-diäthyläther (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 16). — Krystalle (aus Wasser). F: 136°. Löslich in Alkohol und Äther.

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-carbamidsäure-methylester, Chloralurethylan $C_4H_6O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 9). *B.* Zur Bildung aus Chloral und Urethylan vgl. a. MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 8; *C.* **1926** I, 68. — Tafeln (aus Chloroform). F: 125—128°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig [β.β-Dichlor-äthyl]-carbamidsäure-methylester.

Butylidencarbamidsäure-methylester bzw. **α-Butenyl-carbamidsäure-methylester** $C_6H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5\cdot CH{:}CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Amids der höhersiedenden Propylidenessigsäure (E II 2, 400) mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol bei —5° (RINKES, *R.* **48**, 963). — F: 25—26°. Kp_{10}: 105°. — Gibt bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure Butyraldehyd.

n-Octylidencarbamidsäure-methylester bzw. **α-Octenyl-carbamidsäure methylester** $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH{:}N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH{:}CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Δ^{α}-Nonensäure-amid mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol bei 0—10° (RINKES, *R.* **45**, 820). — E: 28,5° (korr.). Kp_{10}: 155—160°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure Octylaldehyd.

1.4-Bis-carbomethoxyimino-2-methyl-butan bzw. **α.ω-Bis-carbomethoxyamino-isopren, „Isoprendiurethan"** $C_9H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot N{:}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH{:}N\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Diamids der bei 173° schmelzenden β-Methyl-muconsäure (E II 2, 676) mit Natriumhypochlorit-Lösung in Methanol unterhalb 0° (RINKES, *R.* **48**, 605). — Tafeln (aus Methanol). F: 160—161°. — Liefert bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure unter Abspaltung von Ammoniak, Kohlendioxyd und Methylalkohol 3-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(1)-methylester.

N-Carbomethoxy-formamid, Formylcarbamidsäure-methylester $C_3H_5O_3N = OHC\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Ozonisieren von Styrylcarbamidsäure-methylester in Essigester und Zersetzen des Ozonids mit Wasser und Calciumcarbonat (RINKES, *R.* **48**, 961). — Rhomben (aus Benzol). F: 91°. Kp_{10}: 94°.

Iminodicarbonsäure-dimethylester $C_4H_7O_4N = HN(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 21). *B.* Aus Azodicarbonsäuredimethylester und 2 Mol Stickstoffwasserstoffsäure in Diisoamyläther unter Kühlung (STOLLÉ, ADAM, *B.* **57**, 1657).

Dichlorcarbamidsäure-methylester, N.N-Dichlor-urethylan $C_2H_3O_2NCl_2 = Cl_2N\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Urethylan unter Eiskühlung, am zweckmäßigsten in Gegenwart von Calciumcarbonat (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 18; vgl. a. DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1543). — Gelbes Öl von stechendem und betäubendem Geruch. Kp_{21}: 56—57° (H.).

Carbamidsäureäthylester, Urethan $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 22; E I 9). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Kühlung, neben anderen Produkten (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 14). Durch 3-tägige Einw. von flüssigem Ammoniak auf Methantricarbonsäure-triäthylester oder Methantetracarbonsäure-tetraäthylester im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (PHILIPPI, HANUSCH, v. WACEK, *B.* **54**, 901). Neben überwiegenden Mengen Allophansäureäthylester beim Behandeln von Kaliumcyanat mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder beim Kochen von Nitrobiuret mit Alkohol unter allmählichem Zusatz von Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804, 1808). Beim Erhitzen von Allophansäureäthylester mit alkoh. Salzsäure unter Druck auf 156—157° (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 511). Aus dem Ammoniumsalz des Carbäthoxycyanamids beim Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 110°

(P., B., *Am. Soc.* **49**, 512). Beim Kochen von Carbamidsäureazid mit absol. Alkohol (CURTIUS, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **105**, 187). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Dicarbäthoxypolysulfide $(C_2H_5O\cdot CO)_2S_x$ (S. 105) (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 492). — Zur Darstellung aus Harnstoffnitrat und Natriumnitrit in Alkohol nach ANDREOCCI (*B.* **25** Ref. [1892], 639) vgl. GUERCI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **4**, 60; *C.* **1922** I, 1104.

Physikalische Eigenschaften. Wandelt sich unter hohen Drucken in 2 weitere feste Modifikationen um (BRIDGMAN, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **51** [1915/16], 118). Umwandlungspunkte der 3 Modifikationen unter Drucken bis zu 12000 kg/cm² und Volumenänderung bei den Umwandlungen unter hohen Drucken: BR. — F: 47,90° (BR.), 48,1° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **1928**, 49). Volumenänderung beim Schmelzen: BR. Zur Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck (E I **3**, 10) bis 3550 kg/cm² vgl. a. PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Ph. Ch.* **113**, 66. Adiabatische Expansion von hohen Drucken bei 80°: PU., GR., *Soc.* **125**, 2045. Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1187; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Krystallisationswärme zwischen 25 kg/cm² (40,7 cal/g) und 3050 kg/cm² (29,3 cal/g): PU., GR., *Ph. Ch.* **113**, 69. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: GIORDANI, *Ann. Chim. applic.* **18**, 483; *C.* **1929** I, 1221.

Einfluß anorganischer Salze auf die Löslichkeit von Urethan in Wasser bei 25°: PALITZSCH, *Ph. Ch.* [A] **145**, 100. Übersättigungserscheinungen an Lösungen von Urethan in Wasser: SCHAUM, *Z. anorg. Ch.* **148**, 219. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Nr. 9, S. 9; vgl. WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 645; *C.* **1929** II, 2053; zwischen Wasser und Olivenöl: WA. Lösungsvermögen für Resorcin, Acetamid und Acetanilid bei verschiedenen Temperaturen: MORTIMER, *Am. Soc.* **45**, 635, 636. Lösungsvermögen von gesättigten wäßrigen Urethan-Lösungen und von Gemischen aus Urethan und Acetonchloroform (E II **1**, 415) für Phenacetin, 5.5-Dipropyl-barbitursäure und andere Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 388292; *C.* **1924** II, 723; *Frdl.* **14**, 1260. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Koagulation von Eisen(III)-hydroxyd-Solen durch Elektrolyte: GHOSH, *Soc.* **1929**, 2701. Einfluß auf die Fixierung von Kolloiden in tierischen Geweben: SPAGNOL, *R. A. L.* [6] **7**, 669. Kryoskopisches Verhalten in Malonitril: SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 281. Thermische Analyse der binären Systeme mit Arsentribromid (Eutektikum bei +4° und 41 Mol-% Urethan): PUSCHIN, LÖWY, *Z. anorg. Ch.* **150**, 172; mit 1.3-Dinitro-benzol: PU., FIOLETOVA, *Soc.* **121**, 2822; mit Guajacol: PU., VAIĆ, *M.* **47**, 534; mit Campher: MIGLIACCI, CALÓ, *Ann. Chim. applic.* **17**, 212; *C.* **1927** II, 461; mit Benzoesäure: PU., WILOWITSCH, *B.* **58**, 2867; mit Acetanilid und N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 144, 149; mit Antipyrin, Sarkosinanhydrid und Pyramidon: PFEIFFER, SEYDEL, *H.* **178**, 89; des Systems mit Benzol bei hohen Drucken: PU., *Ph. Ch.* **118**, 448; der Systeme mit 4-Nitro-anisol und Diphenylamin bei hohen Drucken: PU., GREBENSCHTSCHIKOW, *Ph. Ch.* **118**, 280, 288.

Dichte wäßr. Lösungen in An- und Abwesenheit von Salzen bei 25°: PALITZSCH, *Ph. Ch.* [A] **138**, 387; **145**, 97. Dichte von Lösungen in Alkohol, Äther und Benzol bei 20°: RICHARDS, CHADWELL, *Am. Soc.* **47**, 2288. Adiabatische Expansion eines Gemisches aus 25 Mol-% Urethan und 75 Mol-% Benzol unter hohen Drucken bei 90°: PUSCHIN, GREBENSCHTSCHIKOW, *Soc.* **125**, 2045. Zur Viscosität wäßr. Lösungen vgl. TRAUBE, WHANG, *Bio. Z.* **203**, 364. Viscosität konz. Lösungen von Urethan in Alkohol und Toluol bei verschiedenen Temperaturen: TAIMNI, *J. phys. Chem.* **33**, 61, 62, 67. Diffusion in wäßr. Gele: TOMITA, *Bio. Z.* **153**, 347, 349, 350; vgl. TRAUBE, *Bio. Z.* **153**, 360. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 15°: TR., *Verh. dtsch. phys. Ges.* **10** [1908], 901; TR., SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 98; vgl. TR., WH., *Bio. Z.* **203**, 364; bei 25°, auch in Gegenwart von anorganischen Salzen: PALITZSCH, *Ph. Ch.* [A] **138**, 387, 413. Grenzflächenspannung zwischen in physiologischer Kochsalz-Lösung gelöstem Urethan und Nitrobenzol: CZANIK, *Bio. Z.* **165**, 450. Bewegung auf Wasseroberflächen: ZAHN, *R.* **45**, 790. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle bei 10°: WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 647; bei 16—18°: TRAUBE, *Verh. dtsch. phys. Ges.* **10**, 901; TR., SOMOGYI. Einfluß von Urethan auf die Adsorption von Adrenalin aus wäßr. Lösungen durch Tierkohle: ZONDEK, BANSI, *Bio. Z.* **195**, 381. Einfluß auf die Festigkeit von Gallerten: MICHAUD, *C. r.* **175**, 1198. Wärmetönung beim Lösen in Aceton: GEHLHOFF, *Ph. Ch.* **98**, 254. Hemmt die Autoxydation von Benzaldehyd und von alkal. Na_2SO_3-Lösung (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 412).

Chemisches Verhalten. Liefert in wäßr. Lösung beim Einleiten der berechneten Menge Chlor bei Zimmertemperatur N-Chlor-urethan (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 387; T., D. R. P. 435529; *C.* **1926** II, 3006; *Frdl.* **15**, 1421), beim Einleiten von überschüssigem Chlor unter Eiskühlung N.N-Dichlor-urethan (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 16). DATTA, CHATTERJEE (*Am. Soc.* **44**, 1542) erhielten beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Urethan und Stehenlassen des Reaktionsprodukts an der Luft eine Verbindung $C_8H_{14}O_4N_2Cl$ (S. 21). Chlorierung in methylalkoholischer Lösung führt zu Methylendiurethan; in alkoh. Lösung entsteht [β.β-Dichlor-äthyliden]-di-urethan, in Benzylalkohol-Lösung Benzyliden-

diurethan (D., Ch.). Die NH_2-Gruppe wird bei der Einw. von salpetriger Säure in essigsaurer Lösung nur zu einem geringen Teil, in mineralsaurer Lösung quantitativ unter Stickstoff-Entwicklung abgespalten (Plimmer, *Soc.* **127**, 2655; Hynd, MacFarlane, *Biochem. J.* **20**, 1265). Urethan liefert bei der Einw. von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak Kaliumcyanat und Alkohol (Blair, *Am. Soc.* **48**, 99). Bei gelindem Erwärmen mit 0,5 Mol α.β-Dichlor-diäthyläther erhält man [β-Chlor-äthyliden]-di-urethan (Hou., *J. pr.* [2] **105**, 16). Urethan kondensiert sich mit Acetanilid in Gegenwart von viel Phosphorpentoxyd in siedendem Xylol zu 2-Methyl-chinazolon-(4) (Syst. Nr. 3568) (Bhattacharyya, Bose, Rây, *J. indian chem. Soc.* **6**, 283; *C.* **1929** II, 887). Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther Urethan-N-magnesiumbromid (s. u.) (Binaghi, *G.* **57**, 683).

Ausführliche Angaben über das physiologische Verhalten von Urethan s. bei E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1187; M. Kochmann in A. Heffter, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Ergw. Bd. II [Berlin 1936], S. 140. — Über Farbreaktionen und mikrochemischen Nachweis vgl. Genot, *J. Pharm. Belg.* **9** [1927], 246.

Salze und additionelle Verbindungen. Urethan-N-magnesiumbromid, „Magnesylurethan" $BrMg\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Urethan und Äthylmagnesiumbromid in Äther (Binaghi, *G.* **57**, 683). Pulver. Wird durch Wasser unter Bildung von Alkohol, Kohlendioxyd, Ammoniak und basischem Magnesiumsalz hydrolysiert. Gibt in äther. Lösung mit Aldehyden, Ketonen und Estern feste Additionsprodukte, die durch Wasser hydrolysiert werden. Liefert in Äther mit Acetylchlorid Acetylurethan, mit Benzoylchlorid Benzoylurethan. Wird durch Pyridin in ein festes Produkt der Zusammensetzung $C_3H_6O_2NBrMg + 2C_5H_5N$(?) übergeführt. — $4C_3H_7O_2N + CaCl_2 + 2H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton (Greenbaum, *J. am. pharm. Assoc.* **18**, 787; *C.* **1929** II, 2344). — $6C_3H_7O_2N + CaI_2$. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in Alkohol und Äther (G.).

Verbindung $C_8H_{14}O_4N_3Cl = \begin{array}{l} CH_2Cl\cdot CH - N\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot N \quad NH \end{array}$ (?). *B.* Entsteht nach Datta, Chatterjee (*Am. Soc.* **44**, 1542) beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Urethan und Stehenlassen des Reaktionsprodukts an der Luft. — Nadeln (aus Wasser). F: 143—144°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt beim Einleiten von Chlor in wäßr. Lösung in der Wärme ein unbeständiges Imidchlorid $C_8H_{13}O_4N_3Cl_2$ vom Schmelzpunkt 75—76°. Beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig Pyridin entstehen geringe Mengen eines Acetylderivats $C_{10}H_{16}O_5N_3Cl$ (Krystalle aus Benzol; F: 117—118°).

Carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_3H_6O_2NCl = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ (H 24). *B.* Beim Schütteln von Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] mit Ammoniak in wäßr. Lösung (Chinoin A. G., D. R. P. 387963; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 1455; vgl. a. Kuroda, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 13; *C.* **1927** II, 243). — F: 76° (Nemirowsky, *J. pr.* [2] **31** [1885], 174; Puyal, Montagne, *Bl.* [4] **27**, 862; Chinoin A.G.; K.).

Carbamidsäure-[β.β.β-trichlor-äthylester] $C_3H_4O_2NCl_3 = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CCl_3$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-äthylalkohol durch Einw. von Phosgen in Benzol + Chinolin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (Bayer & Co., D. R. P. 358125; *C.* **1922** IV, 888; *Frdl.* **14**, 1262; Nakai, *Bio. Z.* **152**, 269) oder durch Umsetzung mit 1 Mol Carbamidsäurechlorid in Äther (B. & Co.; Willstätter, Duisberg, *B.* **56**, 2285). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64—65° (B. & Co.; W., D.). Löst sich in ca. 100 Tln. kaltem Wasser (W., Straub, Hauptmann, *Münch. med. Wschr.* **69**, 1651; *C.* **1923** I, 1196; B. & Co.); sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, leicht in Benzol, sehr schwer in Petroläther (W., D.). Thermische Analyse der binären Systeme mit Antipyrin, 4-Acetamino-antipyrin, Sarkosinanhydrid und Pyramidon: Pfeiffer, Seydel, *H.* **178**, 84; Pf., Angern, *Pharm. Ztg.* **71**, 294; *C.* **1926** II, 1440. — Über das physiologische Verhalten vgl. E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1201. Findet unter der Bezeichnung „Voluntal" als Schlafmittel Verwendung (W., St., H.).

Carbamidsäure-[β.β-dibrom-äthylester] $C_3H_5O_2NBr_2 = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHBr_2$. Prismen. F: 90—91°; leicht löslich in Äther, löslich in kaltem Wasser zu ca. 0,6% (Willstätter, Duisberg, *B.* **56**, 2284).

Carbamidsäure-[β.β.β-tribrom-äthylester] $C_3H_4O_2NBr_3 = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CBr_3$. *B.* Aus β.β.β-Tribrom-äthylalkohol durch Einw. von Phosgen in Benzol + Chinolin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (Nakai, *Bio. Z.* **152**, 272) oder durch Umsetzung mit Carbamidsäurechlorid (Willstätter, Duisberg, *B.* **56**, 2284). — Prismen. F: 86—87° (W., D.), 86,5—87,5° (N.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser (W., D.).

Carbamidsäure-[β-jod-äthylester] $C_3H_6O_2NI = H_2N\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus β-Jod-äthylalkohol durch Umsetzung mit Phosgen und Behandlung des entstandenen Chlorameisensäure-[β-jod-äthylesters] mit Ammoniak (KURODA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 12; *C.* **1927** II, 243). Beim Erhitzen von Carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] mit Natriumjodid in Aceton im Rohr auf 80—90° (Chinoin A.G., D. R. P. 387963; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 1455; vgl. a. K.). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 93—94° (Chinoin A.G.), 93° (K.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln (Chinoin A.G.). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1202.

Methoxymethylcarbamidsäure-äthylester, Methoxymethylurethan $C_5H_{11}O_3N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 25%iger methylalkoholischer Kalilauge auf eine Lösung von N.N'-Dinitroso-methylendiurethan in Äther (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* **53/54**, 979). Beim Behandeln von Methoxyacetamid mit Brom und Natriumäthylat in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (H., B., *M.* **53/54**, 981). — Öl von scharfem, pfefferartigem Geruch. Kp_{19}: 103—104°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure Formaldehyd und Methanol. Beim Erhitzen mit Benzylamin auf 200° entsteht N.N'-Dibenzyl-harnstoff.

Äthoxymethylcarbamidsäure-äthylester, Äthoxymethylurethan $C_6H_{13}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 11). *B.* Aus Äthoxyacetamid bei der Einw. von Brom und Natriumäthylat in Alkohol (BLAISE, MILIOTIS, *C. r.* **183**, 219). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 105°. — Gibt beim Erwärmen mit 1%iger Salzsäure Äthylalkohol, Formaldehyd, Urethan und Methylendiurethan.

Methylen-dicarbamidsäure-diäthylester, Methylendiurethan $C_7H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 24; E I 11). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von Urethan (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1540). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Äthoxymethylurethan mit 1%iger Salzsäure (BLAISE, MILIOTIS, *C. r.* **183**, 220). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131° (D., CH.). — Liefert bei der Einw. von flüssigem Distickstofftrioxyd in Äther unter Eiskühlung N.N'-Dinitroso-methylendiurethan (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* **53/54**, 970).

[β-Chlor-äthyliden]-dicarbamidsäure-diäthylester, [β-Chlor-äthyliden]-diurethan $C_8H_{15}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 24; E I 12). *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumcyanid oder Kaliumcyanat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 15). Bei gelindem Erwärmen von Urethan mit 0,5 Mol α.β-Dichlor-diäthyläther (H.). Beim Stehenlassen von N-Chlor-urethan in äther. Lösung (TRAUBE, GOCKEL, *B* **56**, 384). — Nadeln (aus Wasser). F: 148° bis 149° (H.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Chloracetaldehyd (H.). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalilaugen unter Braunfärbung (H.).

[β.β-Dichlor-äthyliden]-dicarbamidsäure-diäthylester, [β.β-Dichlor-äthyliden]-di-urethan $C_8H_{14}O_4N_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 24). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkoh. Lösung von Urethan (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1541). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°.

[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, Chloralurethan $C_5H_8O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 24; E I 12). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig [β.β-Dichlor-äthyl]-urethan (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 7; *C.* **1926** I, 68).

Isobutylidendiurethan $C_{10}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Urethan und Isobutyraldehyd in verd. Salzsäure (THOMS, KAHRE, *Ar.* **1925**, 252). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 157°.

[ζ-Brom-önanthyliden]-di-urethan $C_{13}H_{25}O_4N_2Br = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CHBr\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Brom-önanthol und Urethan in Alkohol bei Gegenwart von wenig Salzsäure (KIRRMANN, *C. r.* **185**, 1483; *A. ch.* [10] **11**, 271). — F: 112° (Maquennescher Block). Löslich in Alkohol, Methanol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in warmem Wasser.

[β.γ-Dibrom-allyliden]-di-urethan $C_9H_{14}O_4N_2Br_2 = CHBr:CBr\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Propargylidendiurethan und Brom in Chloroform (GRARD, *A. ch.* [10] **13** [1930], 345). — Nadeln (aus Äther). F: 170°.

Propargylidendiurethan $C_9H_{14}O_4N_2 = CH:C\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Propargylaldehyd-diäthylacetal bei der Einw. von Urethan in sehr verd. Salzsäure (GRARD, *C. r.* **189**, 926; *A. ch.* [10] **13** [1930], 343). — Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 180—180,5°. Sublimiert unter 3 mm Druck bei ca. 210°. Löslich in Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Propargylaldehyd.

[4-Oxy-pentin-(2)-yliden-(1)]-di-urethan, 4-Oxy-1.1-bis-carbäthoxyamino-pentin-(2) $C_{11}H_{18}O_5N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C:C\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus δ-Oxy-α.α-di-

äthoxy-β-pentin bei der Einw. von Urethan in sehr verd. Salzsäure (GRARD, *C. r.* **189**, 541; *A. ch.* [10], **13** [1930], 349). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168—168,5°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol.

[3-Oxy-hexen-(1)-in-(4)-yliden-(6)]-di-urethan, 3-Oxy-6.6-bis-carbäthoxyamino-hexen-(1)-in-(4) $C_{12}H_{18}O_5N_2 = CH_2{:}CH\cdot CH(OH)\cdot C{:}C\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Oxy-6.6-diäthoxy-hexen-(1)-in-(4) bei der Einw. von Urethan in sehr verd. Salzsäure (GRARD, *A. ch.* [10] **13** [1930], 350). — Krystalle (aus Toluol). F: 149,5—150°.

Acetylcarbamidsäure-äthylester, Acetylurethan, N-Carbäthoxy-acetamid $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 26; E I 13). *B.* Aus Urethan-N-magnesiumbromid (S. 21) und Acetylchlorid in Äther (BINAGHI, *G.* **57**, 685). — Prismen (aus Alkohol). F: 77° bis 78°. — Liefert bei längerem Aufbewahren mit Hydroxylamin in Methanol bei 40—50° Acethydroxamsäure (PONZIO, *G.* **59**, 553). Beim Erhitzen mit Anilin in Xylol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 125—135° erhält man N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff und N-Phenyl-N'-carbäthoxy-acetamidin (BHATTACHARYYA, BOSE, RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 282; *C.* **1929** II, 887). Kondensiert sich mit m-Toluidin in Xylol bei 125—135° in Gegenwart von wenig Phosphorpentoxyd zu N-m-Tolyl-N'-acetyl-harnstoff, in Gegenwart von viel Phosphorpentoxyd zu 2.7-Dimethyl-chinazolon-(4) (Syst. Nr. 3568); analoge Verbindungen entstehen bei der Kondensation mit m-Anisidin (BH., BO., R.).

Acetylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_5H_8O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Carbamidsäure-[β-chlor-äthylester] bei mäßigem Erwärmen mit Acetylchlorid (Chinoin A.G., D. R. P. 387963; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 1456). — Krystalle (aus Benzol). F: 76,5°.

Acetylcarbamidsäure-[β-jod-äthylester] $C_5H_8O_3NI = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Beim Erhitzen von Acetylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester] mit Natriumjodid in Aceton im Rohr auf 80—90° (Chinoin A.G., D. R. P. 387963; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 1456). — Krystalle. F: 76° (Chinoin A.G.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser (Chinoin A.G.). — Giftwirkung auf Mäuse: v. ISSEKUTZ, TUKATS, *Bio. Z.* **145**, 3.

Propionylcarbamidsäure-äthylester, Propionylurethan $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Propionylchlorid mit Urethan anfangs auf 50—60°, dann auf 100° (PONZIO, *G.* **59**, 553). — Prismen (aus Ligroin). F: 83°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Ligroin, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Alkohol Propionhydroxamsäure.

Oxalyldicarbamidsäure-diäthylester, Oxalyldiurethan $C_8H_{12}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 27; E I 13). *B.* Die Bildung aus Oxalylchlorid und Urethan verläuft ohne Lösungsmittel quantitativ (BASTERFIELD, WOODS, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 2945). — Plättchen (aus Alkohol). F: 172°. — Liefert beim Behandeln mit kaltem konzentriertem wäßrigem Ammoniak Oxamid, Urethan und wenig Harnstoff, mit trocknem Ammoniak bei 90—100° Urethan. Gibt mit 33%iger wäßriger Äthylamin-Lösung N.N'-Diäthyloxamid, Urethan und andere Produkte. Bei der Einw. von Anilin erhält man bei 100° Oxanilid, N-Phenyl-N'-carbäthoxy-oxamid, Phenylharnstoff und Urethan, bei 150—190° Oxanilid und wenig N.N'-Diphenyl-harnstoff.

Malonyldicarbamidsäure-diäthylester, Malonyldiurethan $C_9H_{14}O_6N_2 = CH_2(CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 27). *B.* Aus Malonsäure, Urethan und Phosphoroxychlorid bei ca. 80° (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 371). Beim Kochen von Malonylchlorid mit Urethan in Benzol (BASTERFIELD, WOODS, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 2945). — Liefert beim Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur Malonamid, barbitursaures Ammonium und Urethan (BAST., WOODS, WHE.). Gibt mit 33%iger wäßriger Äthylamin-Lösung N.N'-Diäthyl-malonamid (BAST., WOODS, WHE.). Bei der Einw. von Anilin erhält man bei 120° Malonsäure-anilid-[ω-phenyl-ureid], Malonanilid und Phenylharnstoff, bei 150° N.N'-Diphenyl-harnstoff und die vorgenannten Verbindungen außer Phenylharnstoff, bei 190° nur Malonanilid und N.N'-Diphenyl-harnstoff (BAST., WOODS, WHE.). Gibt bei der Einw. von Benzoldiazoniumacetat in wäßr. Natriumacetat-Lösung bei 0—5° Phenylhydrazonomalonyl-diurethan; beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in kalter Soda-Lösung erhält man dagegen die Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N{:}N\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 2092) und geringe Mengen 3.5-Dioxo-2-phenyl-tetrahydro-1.2.4-triazin-carbonsäure-(6)-carbäthoxyamid (WHITELEY, YAPP, *Soc.* **1927**, 525). Bei der Umsetzung mit p-Nitrobenzoldiazoniumacetat entstehen je nach den Reaktionsbedingungen zwei stereoisomere Formen des [4-Nitro-phenylhydrazono]-malonyl-diurethans vom Schmelzpunkt 218° und 208° (WHI., Y.).

Brommalonyldiurethan $C_9H_{13}O_6N_2Br = CHBr(CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Malonyldiurethan mit überschüssigem Brom in Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 372). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 148° (geringe Zersetzung).

Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in Eisessig, am besten oberhalb 60°, Malonyldiurethan zurück (B., We., Wh., *Soc.* **119**, 360).

Bernsteinsäure-mono-carbäthoxyamid, N-Carbäthoxy-succinamidsäure $C_7H_{11}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Carbäthoxy-succinimid beim Behandeln mit verd. Natronlauge oder mit heißem Wasser (Heller, Jacobson, *B.* **54**, 1114). — Krystalle (aus Aceton und Petroläther). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol, Äther und Ligroin.

Iminodicarbonsäure-diäthylester $C_6H_{11}O_4N = HN(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 27; E I 13). *B.* Beim Schütteln von N-Chlor-urethan mit Chlorameisensäureäthylester und 1 Mol 1n-Kalilauge, neben N.N-Dichlor-urethan (Traube, Gockel, *B.* **56**, 389). Aus Nitroiminodicarbonsäure-diäthylester beim Kochen mit Zinkstaub in verd. Alkohol oder mit überschüssigem amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (Diels, Borgwardt, *B.* **53**, 152). Beim Behandeln von Azodicarbonsäurediäthylester mit 2 Mol Stickstoffwasserstoffsäure in Diisoamyläther (Stollé, Adam, *B.* **57**, 1658). Aus N.N-Dicarbäthoxy-thioharnstoff bei der Einw. von kalter konzentrierter Alkalilauge (Dixon, Kennedy, *Soc.* **117**, 82, 83). — Krystalle (aus Alkohol). F: 50° (T., G.).

Chlorcarbamidsäure-äthylester, N-Chlor-urethan $C_3H_6O_2NCl = NHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 13). *B.* Zur Bildung aus Urethan und Chlor in wäßr. Lösung vgl. Traube, Gockel, *B.* **56**, 387; T., D. R. P. 435529; *C.* **1926** II, 3006; *Frdl.* **15**, 1421. — Erstarrt bei 0°. Kp_{20}: 101—102°. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform. Löst sich in Alkalilaugen und verd. Ammoniak, aber nicht in Alkalicarbonat-Lösungen, unter Salzbildung; wird durch konz. Ammoniak unter Stickstoffentwicklung zersetzt. — Beginnt nach einigen Tagen sich zu färben. Zersetzt sich in äther. Lösung nach kurzer Zeit unter Bildung von [β-Chlor-äthyliden]-di-urethan. Scheidet aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod aus und führt schweflige Säure in Schwefelsäure über. Liefert in der berechneten Menge 1n-Kalilauge beim Schütteln mit Dimethylsulfat N-Chlor-N-methyl-urethan, mit Benzoylchlorid N-Chlor-N-benzoyl-urethan, mit Chlorameisensäureäthylester N.N-Dichlor-urethan und Iminodicarbonsäure-diäthylester. — Wirkt stark ätzend auf die Haut und verursacht eiternde Wunden. Bactericide, fungicide, mykocide und insecticide Eigenschaften der Alkalisalze: T. — Natriumsalz. Hygroskopisch. — $KC_3H_5O_2NCl + 2H_2O$. Prismen (aus Alkohol + Äther). Verpufft oberhalb 300° ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. — $AgC_3H_5O_2NCl$. Pulver.

Dichlorcarbamidsäure-äthylester, N.N-Dichlor-urethan $C_3H_5O_2NCl_2 = Cl_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 13). *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine wäßr. Lösung von Urethan unter Eiskühlung, zweckmäßig in Gegenwart von Calciumcarbonat (Houben, *J. pr.* [2] **105**, 16). Beim Schütteln von N-Chlor-urethan mit Chlorameisensäureäthylester und 1 Mol 1n-Kalilauge, neben Iminodicarbonsäure-diäthylester (Traube, Gockel, *B.* **56**, 389). — Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt gelegentlich explosive Zersetzung ein (H.). Kp_{20}: 73° (T., G.); Kp_{18}: 66—67° (H.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln (T., G.); löslich in heißer wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung (H.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H.). — Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung augenblicklich Jod aus; diese Reaktion kann zur titrimetrischen Bestimmung benutzt werden (H.). Zersetzt sich bei der Einw. von Kaliumnitrit-Lösung (H.). — Erzeugt auf der Haut Dunkelfärbung und Brennen (H.). Wirkt giftig auf den Kornkäfer (H.).

Dibromcarbamidsäure-äthylester, N.N-Dibrom-urethan $C_3H_5O_2NBr_2 = Br_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 28). Oxydiert Natriumarsenit in alkal. Lösung unter Abspaltung von Ammoniak zu Natriumarsenat (Gutmann, *Fr.* **65**, 250).

Methylen-bis-[nitrosocarbamidsäure-äthylester], N.N'-Dinitroso-methylendiurethan $C_7H_{12}O_6N_4 = CH_2[N(NO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Bei der Einw. von flüssigem Distickstofftrioxyd auf Methylendiurethan in Äther unter Eiskühlung (Holter, Bretschneider, *M.* **53/54**, 970). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbrotes viscoses Öl. Verpufft beim Erwärmen im Vakuum. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Die Lösung in absol. Äther ist in der Kälte längere Zeit haltbar, in Gegenwart von geringen Mengen Wasser tritt dagegen Zersetzung zu Methylendiurethan und nitrosen Gasen ein. Liefert beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge in äther. Lösung oder weniger gut bei Einw. von Natriummethylat-Lösung in Gegenwart von wenig Wasser Formaldehyd und andere Produkte. Bei der Einw. von Natriumpropylat-Lösung auf eine äther. Lösung von N.N'-Dinitroso-methylendiurethan anfangs unter Eiskühlung, dann auf dem Wasserbad, entstehen geringe Mengen Formaldehyd-dipropylacetal. Gibt beim Stehenlassen mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge in Äther Methoxymethylurethan. Läßt man auf eine äther. Lösung von N.N'-Dinitroso-methylendiurethan und Protocatechusäure-methylester 25%ige

methylalkoholische Kalilauge einwirken, so erhält man neben sehr geringen Mengen Piperonylsäure Methylendiurethan und andere Produkte. — Gibt beim Erwärmen mit Phenol und konz. Schwefelsäure eine braunrote bis violette Färbung; die nach dem Eingießen in Wasser hellgelb gewordene Lösung wird auf Zusatz von Alkalilauge dunkelgelb.

Nitroiminodicarbonsäure-diäthylester $C_6H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes des Nitrourethans mit Chlorameisensäureäthylester in Toluol (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 152). — Gelbgrünes Öl. Kp_{14}: 115—117°. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in verd. Alkohol oder mit überschüssigem amalgamiertem Aluminium in Äther und wenig Wasser oder weniger gut beim Behandeln mit Zinn(II)-chlorid in absol. Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Kühlung Iminodicarbonsäure-diäthylester.

Carbamidsäurepropylester $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 28; E I 13). *B.* Neben überwiegenden Mengen Allophansäurepropylester beim Kochen von Nitrobiuret mit Propylalkohol unter allmählichem Zusatz von Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Gibt in methylalkoholischer Lösung beim Einleiten von Chlor Methylendicarbamidsäure-dipropylester (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1541). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1203.

Carbamidsäure-[γ-chlor-propylester] $C_4H_8O_2NCl = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Chlor-propylalkohol mit Harnstoffnitrat auf 130—135° (DOX, YODER, *Am. Soc.* **45**, 725). Beim Eintropfen von Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] in 10%iges Ammoniak unter Kühlung (D., Y.). — Krystalle (aus Wasser). F: 62°. Kp_8: 135—140°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Spaltet in alkoh. Lösung beim Behandeln mit 1n-Natronlauge Ammoniak ab. Gibt bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung Natriumcyanat.

Methylendicarbamidsäure-dipropylester $C_9H_{18}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von Carbamidsäurepropylester (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **44**, 1541). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°.

Carbamidsäureisopropylester $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 29). Gibt in methylalkoholischer Lösung beim Einleiten von Chlor Methylendicarbamidsäure-diisopropylester (DATTA, CHATTERJEE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 312; *C.* **1925** II, 1849).

Carbamidsäure-[β.β-dichlor-isopropylester] $C_4H_7O_2NCl_2 = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl_2$. Linksdrehende Form. *B.* Aus Carbamidsäurechlorid und linksdrehendem β.β-Dichlor-isopropylalkohol in Äther (SEN, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 6; *C.* **1925** I, 537). — Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 61—63°. $[\alpha]_D$: −13,4° (Alkohol; c = 17). 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 2 g; sehr leicht löslich in Äther. — Hypnotische Wirkung: S.

Carbamidsäure-[β.β'-dichlor-isopropylester] $C_4H_7O_2NCl_2 = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ (H 29; E I 14). *B.* Zur Bildung aus β.β'-Dichlor-isopropylalkohol und Carbamidsäurechlorid in äther. Lösung vgl. SEN, BARAT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 80; *C.* **1926** I, 50. — Krystalle (aus Alkohol). F: 80—81° (S., B.), 82° (Chinoin A.G., D. R. P. 387963; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 1455). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1203.

Carbamidsäure-[β.β.β-trichlor-isopropylester] $C_4H_6O_2NCl_3 = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CCl_3$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Phosgen in Toluol auf Magnesiumbromid-[β.β.β-trichlor-isopropylat] in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (YODER, *Am. Soc.* **45**, 479). — Krystalle (aus Benzol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Wirkt schlaferregend.

Carbamidsäure-[β.β'-dijod-isopropylester] $C_4H_7O_2NI_2 = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2I)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Carbamidsäure-[β.β'-dichlor-isopropylester] mit Natriumjodid in Aceton im Rohr auf 80—90° (Chinoin A.G., D. R. P. 387963; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 1455). — Nadeln. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser.

Methylendicarbamidsäure-diisopropylester $C_9H_{18}O_4N_2 = CH_2[NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von Carbamidsäureisopropylester (DATTA, CHATTERJEE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 312; *C.* **1925** II, 1849). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°.

Carbamidsäurebutylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (E I 14). *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf Chlorameisensäurebutylester (CHATTAWAY, SAERENS, *Soc.* **117**, 709). Zur Bildung aus Cyansäure und wäßr. Butylalkohol vgl. DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1809. Neben überwiegenden Mengen Allophansäurebutylester beim Kochen von Nitrobiuret mit Butylalkohol unter allmählichem Zusatz von Wasser (D., B., *Am. Soc.*

51, 1804). — Prismen. F: 51—52° (D., B.), 54° (CH., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol (CH., S.). Randwinkel gegen Wasser: NIETZ, *J. phys. Chem.* 32, 262. — Siedet bei gewöhnlichem Druck bei 203—204° unter teilweisem Zerfall in Butylalkohol und Cyanursäure (DAVIS, LANE, *Org. Synth.* Coll. Vol. 1 [1932], S. 136; deutsche Ausgabe, S. 135).

Carbamidsäureisobutylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 29; E I 14). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1204.

Methylendicarbamidsäure - diisobutylester $C_{11}H_{22}O_4N_2 = CH_2[NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von Carbamidsäureisobutylester (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* 44, 1541). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°.

Carbamidsäure - tert. - butylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Nitrobiuret mit tert. Butylalkohol unter allmählichem Zusatz von Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* 51, 1804).

Carbamidsäure - [1.1 - dichlor - 2 - methyl - propyl - (2) - ester], Carbamidsäure-[β.β - dichlor - tert. - butylester], Dimethyl - dichlormethyl - carbinol - carbamat $C_5H_9O_2NCl_2 = H_2N \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHCl_2$. *B.* Bei längerer Einw. einer 20%igen Lösung von Phosgen in Toluol auf das Magnesiumbromidsalz des 1.1-Dichlor-2-methyl-propanols-(2) in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit wäßr. Ammoniak (YODER, *Am. Soc.* 45, 478). — Plättchen (aus Benzol). F: 122°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

Carbamidsäure - [1.1.1 - trichlor - 2 - methyl - propyl - (2) - ester], Carbamidsäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester], Chloretoncarbamat $C_5H_8O_2NCl_3 = H_2N \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. *B.* Man läßt eine 20%ige Lösung von Phosgen in Toluol auf das Natriumsalz des Chloretons (E II 1, 415) in Benzol einwirken und leitet Ammoniak in das Reaktionsgemisch ein (YODER, *Am. Soc.* 45, 478). — Plättchen (aus Benzol). F: 102°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Wirkt schlaferregend.

Carbamidsäure - pentyl - (2) - ester, Methylpropylcarbinol - carbamat, Hedonal $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (H 29). Zum physiologischen Verhalten vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1205. — Über Farbreaktionen und mikrochemischen Nachweis vgl. GENOT, *J. Pharm. Belg.* 8 [1926], 133. — Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 213.

Carbamidsäure-[1-chlor-pentyl-(3)-ester], Äthyl-[β-chlor-äthyl]-carbinol-carbamat $C_6H_{12}O_2NCl = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[1-chlor-pentyl-(3)-ester] beim Behandeln mit überschüssigem Ammoniak bei 0° (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] 27, 859). — Nadeln (aus Ligroin). F: 68°. Löst sich in 200 Tln. Wasser; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Ligroin.

Carbamidsäureisoamylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ (H 30; E I 14). *B.* In geringer Menge bei der Einw. von verd. Salzsäure auf Kaliumcyanat in Isoamylalkohol und Eindampfen der Reaktions-Lösung zur Trockne (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* 51, 1809). — F: 64—65° (nach Sublimation). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1207.

Methylendicarbamidsäure-diisoamylester $C_{13}H_{26}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine methylalkoholische Lösung von Carbamidsäureisoamylester (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* 44, 1541). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 80°.

Carbamidsäure-[1-chlor-hexyl-(3)-ester], [β-Chlor-äthyl]-propyl-carbinol-carbamat $C_7H_{14}O_2NCl = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorameisensäureester und konz. Ammoniak (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] 27, 859). — F: 68°.

Carbamidsäure - [penten - (1) - yl - (3) - ester], Äthylvinylcarbinol - carbamat $C_6H_{11}O_2N = H_2N \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 73° (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] 27, 861). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Schmeckt erfrischend.

Äthylenglykoldicarbamat, 1.2-Bis-aminoformyloxy-äthan $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ (H 31). Krystalle. F: 165° (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* 47, 2609).

γ-Chlor-propylenglykol-α-äthyläther-β-carbamat, 3-Chlor-1-äthoxy-2-aminoformyloxy-propan $C_6H_{12}O_3NCl = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. F: 50°; Kp_{18}: 175° (PUYAL, MONTAGNE, *Bl.* [4] 27, 861).

Trimethylenglykoldicarbamat, 1.3 - Bis - aminoformyloxy - propan $C_5H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$. F: 167° (OESPER, BROKER, COOK, *Am. Soc.* 47, 2609).

β.β.β-**Trichlor-äthylidenglykol-äthyläther-carbamat, Carbamidsäure-[*β.β.β*-trichlor-*α*-äthoxy-äthylester]** $C_5H_8O_3NCl_3 = H_2N\cdot CO\cdot O\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CCl_3$. *B.* Beim Behandeln von Chloralalkoholat mit Phosgen in Äther bei Gegenwart von Dimethylanilin oder mit Chlorameisensäurephenylester in Schwefelkohlenstoff bei Anwesenheit von Pyridin und Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung der Reaktionsprodukte (KALLE & Co., D. R. P. 430732; *C.* **1926** II, 1160; *Frdl.* **15**, 1482). — Krystalle. F: 109°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin.

β.β.β-**Trichlor-äthylidenglykol-isoamyläther-carbamat, Carbamidsäure-[*β.β.β*-trichlor-*α*-isoamyloxy-äthylester]** $C_8H_{14}O_3NCl_3 = H_2N\cdot CO\cdot O\cdot CH(O\cdot C_5H_{11})\cdot CCl_3$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf Chloral-isoamylalkoholat in Äther bei Gegenwart von Dimethylanilin oder Chinolin und Behandlung der äther. Lösung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (KALLE & Co., D. R. P. 430732; *C.* **1926** II, 1160; *Frdl.* **15**, 1482). — Krystalle. F: 70—72°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. [PALLUTZ]

Cyansäure bzw. **Isocyansäure** CHON = HO·C:N bzw. O:C:NH (H 31; E I 15). Literatur: Zusammenfassende Übersicht über die Bildungsweisen und Umsetzungen der Cyansäure s. in E. C. FRANKLIN, The nitrogen system of compounds [New York 1935], S. 109.

Über die beiden Konstitutionsmöglichkeiten HO·C:N bzw. O:C:NH vgl. W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., 1. Bd. [Leipzig 1940], S. 224; 2. Bd. [Leipzig 1941], S. 357; B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie [Stuttgart 1938], S. 137; CRANSTON, LIVINGSTONE, *Soc.* **1926**, 501; HANTZSCH, *Z. anorg. Ch.* **209** [1932], 219; BIRCKENBACH, KOLB, *B.* **66** [1933], 1572; **68** [1935], 896. Auf Grund der Ergebnisse des Ramanspektrums erteilt GOUBEAU (*B.* **68** [1935], 912) der freien Cyansäure die Konstitution O:C:NH. Zur Konstitution der Salze vgl. a. PASCAL, *C. r.* **176**, 1888.

Vorkommen und Bildung.

Über das Vorkommen von Cyanaten im menschlichen und tierischen Blut vgl. MONTGOMERY, *Biochem. J.* **19**, 72; FEARON, *Physiol. Rev.* **6** [1926], 399; vgl. dagegen NICLOUX, WELTER, *C. r.* **174**, 1733; GOTTLIEB, *Biochem. J.* **20**, 1; MOZOLOWSKI, TAUBENHAUS, *Bio. Z.* **181**, 85. — *B.* Cyansäure bzw. ihre Salze entstehen bei der Oxydation von Alkoholen, aromatischen Mono- und Dioxyverbindungen, aliphatischen Aldehyden (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 685), von Ketonen, Mono- und Dicarbonsäuren, Oxysäuren und Aminen (F., L., *C. r.* **172**, 1240), von Formamid und Oxamidsäure (F., *C. r.* **172**, 161) sowie von weiteren aliphatischen Mono- und Dicarbonsäureamiden, aliphatischen Nitrilen und Methylisonitril (F., L., *C. r.* **173**, 319) mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung allein bzw. bei Gegenwart von Ammoniumsulfat, Kupferpulver oder Kupfercarbonat. Ammoniumcyanat entsteht neben anderen Produkten beim Leiten von Blausäure und einer zur vollständigen Oxydation unzureichenden Luftmenge über Platin oder Metalloxyde bei Temperaturen oberhalb 500°; bei Anwendung von überschüssiger Luft in Gegenwart von Metalloxyden tritt Ammoniumcyanat auch bei Temperaturen unterhalb 450° auf (SINOZAKI, HARA, *Technol. Rep. Tôhoku Univ.* **6**, 115; *C.* **1926** II, 2527; NEUMANN, MANKE, *Z. El. Ch.* **35**, 762). Zur Bildung von Natriumcyanat aus Natriumcyanid und Natriumhypochlorit nach REYCHLER (*Bl.* [3] **9** [1893], 427) vgl. HESS, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 178; *C.* **1923** IV, 494; MARCKWALDT, WILLE, *B.* **56**, 1325; J. D. RIEDEL, D. R. P. 314629; *C.* **1919** IV, 913; *Bräuer-D'Ans* **2**, 1145. Bildung von Alkalicyanaten aus Alkalicyaniden durch Einw. von Peroxyden: Gold- u. Silberscheideanst., D. R. P. 358194; *C.* **1923** II, 908; *Bräuer-D'Ans* **2**, 1145; durch Elektrolyse: G.- u. S., D. R. P. 368520; *C.* **1923** II, 909; *Bräuer-D'Ans* **2**, 1146. Die Bildung von Kaliumcyanat durch Oxydation von Kaliumcyanid mit Permanganat in alkal. Lösung nach VOLHARD (*A.* **259** [1890], 378) wird durch Kupfer(II)-sulfat stark beschleunigt (GALL, LEHMANN, *B.* **61**, 670). Kaliumcyanat erhält man ferner bei der Oxydation von Kaliumcyanid mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (HESS, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 179; *C.* **1923** IV, 494) sowie bei der Umsetzung von Kaliumcyanid mit Chloramin in Wasser (MARCKWALD, WILLE, *B.* **56**, 1325). Ammoniumcyanat entsteht neben Harnstoff beim Verdampfen von Ammoniumcarbamat im Ammoniakstrom und Leiten der Reaktionsprodukte durch ein auf schwache Rotglut erhitztes Rohr (WERNER, *Soc.* **117**, 1052). Natriumcyanat bildet sich bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Carbamidsäure-[*γ*-chlor-propylester] (DOX, YODER, *Am. Soc.* **45**, 726). Cyansäure bzw. Kaliumcyanat entsteht aus Bromoxycyan (S. 31) bei der Reduktion mit wäßriger schwefliger Säure in Tetrachlorkohlenstoff bzw. beim Schütteln mit Kaliumjodid in Tetrachlorkohlenstoff oder mit Kalilauge in Äther bei 0° (BIRCKENBACH, LINHARD, *B.* **62**, 2272). Über die Bildung von Natriumcyanat bei der Oxydation von Harnstoff mit Natriumhypobromit vgl. FOSTER, *Soc.* **35** [1879], 122; LESCOEUR, *J. pharm. Chim.*

[7] **20**, 377; *C.* **1920** II, 681; WERNER, *Soc.* **121**, 2319; DONALD, *Soc.* **127**, 2255; MARGOSCHES, ROSE, *Bio. Z.* **137**, 550, 556. Reines Kaliumcyanat erhält man bei der Umsetzung von Semicarbazid-hydrochlorid mit Jod und Kaliumdicarbonat in Wasser (LEBOUCQ, *Ann. Falsificat.* **21** [1928], 596). Cyansäure entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Nitroharnstoff über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1794). Ammoniumcyanat bildet sich bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf N-Nitroso-N-methyl-harnstoff bei 0° (WERNER, *Soc.* **115** [1919], 1099). Cyansäure entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Glycin und Alanin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von etwas Eisen(II)-sulfat in neutraler Lösung sowie von Glycin und Sarkosin mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (FEARON, MONTGOMERY, *Biochem. J.* **18**, 578, 580). Cyansäure entsteht ferner: Aus Glycin durch Einw. von überschüssiger alkalischer Hypobromit-Lösung bei 0° und folgendem Erhitzen in Gegenwart von Ammoniumsulfat (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* **456**, 8, 16); beim Leiten der Dämpfe von Cyanursäure-triäthylester über eine rotglühende Platinspirale im Hochvakuum (KESTING, *J. pr.* [2] **105**, 248); beim Abbau von 3.7- und 3.9-Dimethyl-harnsäureglykol-dialkyläther mit starker Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern mit Salzsäure (BILTZ, KLEIN, *B.* **58**, 2742). Zur Bildung bei der Spaltung von Harnstoff durch Urease vgl. FEARON, *Biochem. J.* **17**, 88, 801, 803, 805, 808; MACK, VILLARS, *Am. Soc.* **45**, 508; vgl. dagegen SUMNER, *J. biol. Chem.* **68**, 101.

Physikalische Eigenschaften; chemisches Verhalten.

F: —79° bis —81°; Kp_0: —64° (KESTING, *J. pr.* [2] **105**, 250). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei Zimmertemperatur: $2,2 \times 10^{-4}$ (ermittelt durch colorimetrische Messung) (TÄUFEL, WAGNER, DÜNWALD, *Z. El. Ch.* **34**, 117).

Über die Polymerisation der Cyansäure zu Cyanursäure und Cyamelid vgl. WERNER, FEARON, *Soc.* **117**, 1358. Elektrolyse von Kaliumcyanat in methylalkoholischer Lösung unter Anwendung einer fließenden Quecksilberkathode: BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 789; vgl. HUNT, *Am. Soc.* **54** [1932], 909. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumcyanat in wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht [β-Chlor-äthyliden]-diurethan (S. 22) (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 15). Silbercyanat liefert bei der Einw. von Brom in Äthylchlorid bei —80° bis —20° unter Ausschluß von Feuchtigkeit Bromoxycyan (S. 31); mit Jod entsteht in analoger Reaktion Jodoxycyan (BI., LINHARD, *B.* **62**, 2269). Zur Oxydation von Natriumcyanat bzw. Kaliumcyanat mit Natriumhypobromit vgl. FENTON, *Soc.* **33** [1878], 302; MARGOSCHES, ROSE, *Bio. Z.* **139**, 559; DONALD, *Soc.* **127**, 2258. Beim Erhitzen von Kaliumcyanat mit Kaliumchlorat tritt lebhafte Gasentwicklung ein, danach erfolgt starke Explosion; die Reaktion läßt sich durch Zusatz von gebranntem Kalk oder trocknem Natriumcarbonat mäßigen; im Rückstand finden sich größere Mengen Kaliumnitrat (K. A. HOFMANN, Mitarb., *B.* **59**, 209). Überführung von Kaliumcyanat in Kaliumnitrat durch Erhitzen im Luftstrom auf 400° bei Anwesenheit von Katalysatoren: H., Mitarb. Kaliumcyanat wird durch amorphe Kohle bei 600° zu Cyanid reduziert, nicht aber durch krystalline Kohle (K. A. HOFMANN, U. HOFMANN, *B.* **59**, 2441). Beim Aufbewahren einer wäßr. Kaliumcyanat-Lösung bei Zimmertemperatur tritt Hydrolyse ein unter Bildung von Harnstoff und Cyansäure (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1808). Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung von Cyansäure zur Trockne entstehen Harnstoff und geringe Mengen Cyanursäure (DA., BL.). Zur Hydrolyse der Cyansäure und Bildung von Ammoniumcyanat und Harnstoff vgl. WERNER, FEARON, *Soc.* **117**, 1358. Beim Ansäuern einer Lösung von Kaliumcyanat in verd. Alkohol mit Salzsäure und nachfolgendem Eindampfen des Reaktionsgemisches entstehen geringe Mengen Carbamidsäureäthylester und Allophansäureäthylester; analog verläuft die Reaktion mit Butylalkohol und Isoamylalkohol (DA., BL.). Über die Bildung von Carbamidsäure als Primärprodukt der Hydrolyse verd. Cyansäure-Lösungen bei 5—7° vgl. FEARON, DOCKERAY, *Biochem. J.* **20**, 14. Geschwindigkeit der Hydrolyse von Kaliumcyanat in alkal. Lösung bei ca. 100°: TÄUFEL, WAGNER, DÜNWALD, *Z. El. Ch.* **34**, 122. Einfluß von p_H und Temperatur auf die Spaltung von Cyansäure: GOTTLIEB, *Biochem. J.* **20**, 1; ARTOM, *Ber. Physiol.* **38**, 490; *C.* **1927** I, 2408. Versetzt man eine Mischung von Silbercyanat und Nitramid in Eiswasser mit Salzsäure, so entsteht Nitroharnstoff (DA., BL., *Am. Soc.* **51**, 1796). Bei mehrtägigem Aufbewahren von Silbercyanat und Methyljodid in absol. Äther bei —5° bis —15° erhält man Trimethylisocyanurat bzw. ein Gemisch von Trimethylisocyanurat und Trimethylcyanurat (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 304; vgl. dagegen HANTZSCH, BAUER, *B.* **38** [1895], 1006). Beim Erhitzen von Kaliumcyanat mit p-Toluolsulfonsäuremethylester oder besser mit Dimethylsulfat in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat bildet sich Methylisocyanat; analog verläuft die Umsetzung mit Diäthylsulfat (SL., LORENZ, *B.* **58**, 1322). Bei mehrtägigem Kochen von Kaliumcyanat mit Chloressigsäureäthylester in absol. Alkohol entstehen Allophansäureäthylester und ω-Carbäthoxy-hydantoinsäure-äthylester (Syst. Nr. 364) (FROMM, *A.* **447**, 265; vgl. SAIZEW, *A.* **135**, 229). Versetzt man eine mit Eisessig angesäuerte Lösung von Kaliumcyanat in Wasser mit Anilin, so erhält man Phenylharnstoff und geringe Mengen 1-Phenyl-biuret

(DA., BL., *Am. Soc.* **51**, 1809). Abhängigkeit der Bildung von [4-Äthoxy-phenyl]-harnstoff aus Kaliumcyanat und p-Phenetidin von der Wasserstoffionenkonzentration: TÄUFEL, WAGNER, DÜNWALD, *Z. El. Ch.* **34**, 124. Beim Behandeln von Silbercyanat mit Phenylmagnesiumbromid in Äther in der Wärme und Zersetzung des Produkts mit verd. Salzsäure entsteht Diphenyl (GILMAN, KIRBY, *R.* **48**, 157). Kaliumcyanat liefert bei der Umsetzung mit 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin in Essigsäure 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid; reagiert in analoger Weise mit anderen Pyrazolinderivaten (LOCQUIN, HEILMANN, *C. r.* **180**, 1757; *Bl.* [4] **45**, 549).

Biochemisches Verhalten; Analytisches.

Cyansäure wird durch nichtwachsendes embryonales Nierengewebe von Ratten in Harnstoff und Ammoniak übergeführt (HOLMES, WATCHORN, *Biochem. J.* **23**, 201). Die Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff wird durch Urease (MACK, VILLARS, *Am. Soc.* **45**, 505) und Leberbrei (FOSSE, ROUCHELMANN, *C. r.* **184**, 1021) gehemmt. Hemmende Wirkung von Ammoniumcyanat auf das Nitritbildungsvermögen von Staphylokokken und Colibakterien: WELTMANN, GOTZMANN, *Z. exp. Med.* **47**, 380; *C.* **1926** I, 713. Giftigkeit von Kaliumcyanat für Mäuse: W., GOTZ.; für Ratten: VOEGTLIN, JOHNSON, DYER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **27**, 480; *C.* **1926** II, 1658; für Kaninchen und Hunde: GOTTLIEB, *Biochem. J.* **20**, 3.

Eine mit Eisessig angesäuerte, wäßrige Kaliumcyanat-Lösung gibt nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat die Biuretreaktion (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1809). Cyansäure läßt sich durch die Blaufärbung nachweisen, die auf Zusatz von Kobaltacetat zu einer Lösung von Kaliumcyanat infolge Bildung des Komplexes $K_2[Co(CON)_4]$ entsteht; zum Unterschied von den Kobalt(II)-thiocyanaten geht die Blaufärbung nicht in Isoamylalkohol oder Isoamylalkohol + Äther über; sie wird durch verd. Säuren zum Verschwinden gebracht (FOSSE, *C. r.* **171**, 722; *Bl.* [4] **29**, 185; RIPAN, *Bulet. Cluj* **4**, 146; *C.* **1929** I, 2905). Anwendung dieser Reaktion zum Nachweis von Kobalt neben Eisen und Nickel: DORRINGTON, WARD, *Analyst* **54**, 327; *C.* **1929** II, 1186. Cyansäure läßt sich ferner durch die Blauviolettfärbung nachweisen, die entsteht, wenn Cyanate mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Oxyharnstoff übergeführt werden und das Reaktionsgemisch mit Eisen(III)-chlorid versetzt wird (FOSSE, *C. r.* **171**, 723; *Bl.* [4] **29**, 188). Cyanate geben in neutraler oder schwach saurer Lösung mit alkoh. Benzidin-Lösung und Kupferacetat eine purpurrote Färbung, später einen braunen Niederschlag der Zusammensetzung $Cu(CON)_2 + C_{12}H_{12}N_2$, der auch zur quantitativen Bestimmung von Cyansäure dienen kann (FEARON, *J. biol. Chem.* **70**, 787). Mit Kupfersulfat und Pyridin entsteht ein violettblauer Niederschlag der Zusammensetzung $Cu(CON)_2 + 2C_5H_5N$ (WERNER, *Soc.* **123**, 2578). Nachweis von Cyansäure durch Überführung in Harnstoff und Identifizierung desselben als N.N'-Dixanthyl-harnstoff: FOSSE, *C. r.* **171**, 635; *Bl.* [4] **29**, 180. Cyansäure läßt sich ferner nachweisen durch Darstellung von Silbercyanat, das sich aus gesättigten Lösungen beim Erkalten in charakteristischen Krystallen abscheidet (FOSSE, *C. r.* **171**, 722; *Bl.* [4] **29**, 184). Zum Nachweis von Cyansäure durch Überführung in Biuret vgl. FEA., *Biochem. J.* **17**, 88. Cyansäure läßt sich neben Carbamat (FEARON, *Biochem. J.* **17**, 87, 801) bzw. Carbonat (MACK, VILLARS, *Am. Soc.* **45**, 508) durch Fällen mit Silbernitrat-Lösung bei $p_H = 5$, Erhitzen des erhaltenen Silbercyanats mit Salpetersäure auf dem Wasserbad und Bestimmung des entstandenen Ammoniaks mit Neßlers Reagens quantitativ bestimmen. Quantitative Bestimmung von Cyanaten (auch in Gegenwart von Kaliumcyanid) durch Überführung in Hydrazodicarbonamid: LEBOUCQ, *Ann. Falsificat.* **21**, 595; *C.* **1929** I, 2088; durch Überführung in p-Tolylharnstoff: HESS, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 179; *C.* **1923** IV, 494.

Salze der Cyansäure (Cyanate).

Ammoniumcyanat NH_4CON. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 369. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf Cyansäure in äther. Lösung bei -8^0, neben Harnstoff (WERNER, FEARON, *Soc.* **117**, 1358). Geschwindigkeit der Umwandlung von trocknem Ammoniumcyanat in Harnstoff: GARRE, *Z. anorg. Ch.* **164**, 82. — Natriumcyanat NaCON. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 799. Spezifische Wärme c_v zwischen 0^0 und 80^0: 0,201 cal/g (PADOA, *G.* **50** II, 316; *R. A. L.* [5] **29** II, 201). Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: CRANSTON, LIVINGSTONE, *Soc.* **1926**, 502. Dichten und Brechungsindices wäßrig-alkoholischer Lösungen bei 16^0: CR., L. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Methanol bei 25^0: CR., L. Ist bei Rotglut unter Atmosphärendruck beständig, zerfällt beim Erhitzen auf ca. 700^0 im Hochvakuum in Natrium, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickstoff und Kohlenstoff (HACKSPILL, GRANDADAM, *C. r.* **180**, 932). — Kaliumcyanat KCON. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 890. Zur Reinigung von käuflichem Kaliumcyanat vgl. TÄUFEL, WAGNER, DÜNWALD, *Z. El. Ch.*

34, 119. Röntgenographische Untersuchung: HENDRICKS, PAULING, *Am. Soc.* **47**, 2912. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **176**, 1888. Löslichkeit in Alkohol, verd. Alkohol und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: CRANSTON, LIVINGSTONE, *Soc.* **1926**, 502. Dichten und Brechungsindices wäßrig-alkoholischer Lösungen bei 16°: CR., L. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Kaliumcyanat-Lösungen in Gegenwart und Abwesenheit von Harnstoff bei 25°: KAILAN, *Ph. Ch.* **95**, 223; von Lösungen in Methanol bei 25°: CR., L., *Soc.* **1926**, 503. Zersetzungsspannung von 0,1 n wäßrigen und alkoholischen Lösungen: BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 792. Mechanismus und Geschwindigkeit der Zersetzung durch Natronlauge bei ca. 100°: TÄUFEL, WAGNER, DÜNWALD, *Z. El. Ch.* **34**, 121. — Silbercyanat AgCON. Spezifische Wärme c_v zwischen 0° und 80°: 0,125 cal/g (PADOA, *G.* **50** II, 316; *R. A. L.* [5] **29** II, 201). Doppelbrechung von Silbercyanat-Solen: ZOCHER, *Ph. Ch.* **98**, 319. — $K[Cd(CON)_3]$ Krystalle (RIPAN, *Bulet. Cluj* **4**, 149; *C.* **1929** I, 2905). — Quecksilber(II)-cyanat $Hg(CON)_2$. *B.* Aus Silbercyanat und Quecksilber(II)-chlorid (BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 2377). Ist piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 254; *C.* **1929** I, 1893). Zersetzungsspannung von gesättigten Lösungen in Wasser und in Alkohol: B., K., *B.* **58**, 2381. Reaktion mit Äthylamin: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2083. — Hg(CON)Cl. *B.* Beim Kochen gleicher Teile Quecksilber(II)-cyanat und Quecksilber(II)-chlorid in Wasser (RAO, WATSON, *J. phys. Chem.* **32**, 1354). Schwach braun. Wird im Licht dunkelbraun und nimmt beim Aufbewahren im Dunkeln die ursprüngliche Farbe wieder an. — Hg(CON)Br. *B.* Beim Kochen gleicher Teile Quecksilber(II)-cyanat und Quecksilber(II)-bromid in Wasser (RAO, WATSON, *J. phys. Chem.* **32**, 1354). Durch Einw. einer alkoh. Brom-Lösung auf Quecksilber(I)-cyanat (R., W.). Gelb. Wird am Licht dunkel, beim Aufbewahren im Dunkeln kehrt die gelbe Farbe wieder. — Hg(CON)I. *B.* Beim Kochen von Quecksilber(II)-cyanat mit Kaliumjodid in Wasser (RAO, WATSON, *J. phys. Chem.* **32**, 1355). Durch Einw. einer alkoh. Jod-Lösung auf Quecksilber(I)-cyanat (R., W.). Goldgelb. Absorptionsspektrum in Gelatine-Lösung: R., W. Wird am Licht sehr schnell dunkel, beim Aufbewahren im Dunkeln kehrt die ursprüngliche Farbe wieder (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1355). Weitere Angaben über Phototropie: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 27; *C.* **1929** I, 3072. — Blei(IV)-cyanat $Pb(CON)_4$. *B.* Bei der Umsetzung von Blei(IV)-acetat mit Cyansäure in Chloroform unter Eiskühlung (KAUFMANN, KÖGLER, *B.* **59**, 183, 186). Zähe Masse. Färbt sich an der Luft schnell braun. Wird durch Wasser zu Bleidioxyd und Cyansäure hydrolysiert. Ist auch bei Abschluß von Luft und Feuchtigkeit nicht lange haltbar. Bläht sich im Vakuum unter Abgabe eines stechend riechenden Gases auf. Wird von Eisessig unter Bildung von Blei(IV)-acetat zersetzt. — Kobaltcyanate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 36. $K_2[Co(CON)_4]$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser und Aceton mit blauer Farbe (RIPAN, *Bulet. Cluj* **4**, 146, *C.* **1929** I, 2905).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Cyansäure und Cyanaten.

Oxycyan $C_2O_2N_2 = (OCN)_2$. Vgl. darüber BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 789; HUNT, *Am. Soc.* **54** [1932], 907.

Cyamelid (unlösliche Cyanursäure) $C_3H_3O_3N_3$ (H 35; E I 17). Zur Konstitution vgl. PASCAL, *C. r.* **176**, 1889. — *B.* Neben anderen Produkten beim Leiten von Blausäure und einer zur vollständigen Oxydation unzureichenden Luftmenge über Platin oder Metalloxyde bei Temperaturen oberhalb 500°; bei Anwendung von überschüssiger Luft in Gegenwart von Metalloxyden tritt Cyamelid auch bei Temperaturen unterhalb 450° auf (HARA, SINOZAKI, *Technol. Rep. Tôhoku Univ.* **5**, 102; **6**, 115; *C.* **1925** II, 2124; **1926** II, 2527; NEUMANN, MANKE, *Z. El. Ch.* **35**, 762). Zur Bildung durch Polymerisation von Cyansäure vgl. WERNER, FEARON, *Soc.* **117**, 1358. — Spezifische Wärme c_v zwischen 0° und 80°: 0,264 cal/g (PADOA, *G.* **50** II, 316; *R. A. L.* [5] **29** II, 201). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **176**, 1888. Einw. von Natriumhypobromit-Lösung: CORDIER, *M.* **47**, 337.

H 35, Z. 24 v. o. u. E I **3**, *17, Z. 4 v. o. statt „unlösliche Cyansäure" lies „unlösliche Cyanursäure".*

Methoxymethylisocyanat, Carbonylamino-dimethyläther $C_3H_5O_2N = OC:N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Kaliumsalze von Methoxyacethydroxamsäure-acetat oder -benzoat auf ca. 100° (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2526). Bei der Umsetzung von Methyl-chlormethyl-äther mit Silbercyanat in Äther (J., P.). — Schweres, sehr stark tränenerregendes Öl. Kp: 87,5° (korr.). — Polymerisiert sich allmählich zu einer glasartigen Substanz. Wird durch Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak, Methanol und Formaldehyd zersetzt.

Äthoxymethylisocyanat $C_4H_7O_2N = OC:N\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von Chlormethyl-äthyl-äther mit Silbercyanat in Äther (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2529). —

Sehr stark tränenerregende Flüssigkeit. Kp: 105—106°. — Wird durch Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, Ammoniak, Formaldehyd und Alkohol zersetzt.

Diäthylbromacetyl-isocyanat $C_7H_{10}O_2NBr = OC:N\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylbromacetylbromid und Quecksilber(I)-cyanat in siedendem Benzin (BAYER & Co., D. R. P. 271682; *C.* **1914** I, 1318; *Frdl.* **11**, 936). — Nur in Lösung erhalten. — Gibt mit Ammoniak Diäthylbromacetyl-harnstoff (B. & Co., D.R.P. 271682). Liefert mit 4-Acetamino-phenol Diäthylbromacetyl-carbamidsäure-[4-acetamino-phenylester] (B. & Co., D. R. P. 316902; *C.* **1920** II, 374).

Bromisocyanat, „Bromoxycyan" $CONBr = CO:NBr$. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Phosphoroxychlorid ergaben nahezu das Doppelte des für CONBr berechneten Wertes (BIRCKENBACH, LINHARD, *B.* **62**, 2267). — *B.* Bei der Einw. von Brom auf Silbercyanat in Äthylchlorid bei —80° bis —20° unter Ausschluß von Feuchtigkeit (B., L., *B.* **62**, 2270). — Nicht ganz rein erhalten. Blaßgelbe, stark hygroskopische Nadeln von stechendem Geruch (aus Äthylchlorid bei —80°). F: 72° (Zers.). In Stickstoffatmosphäre teilweise sublimierbar. Sehr leicht löslich in Aceton, Äther und Äthylenbromid, leicht in Äthylchlorid, Schwefelkohlenstoff, Phosphoroxychlorid, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. — Polymerisiert sich am Licht bei Zimmertemperatur zu Tribromisocyanursäure (Syst. Nr. 3889); bei 80—90° erfolgt die Polymerisation unter starker Wärmeentwicklung und teilweiser Zersetzung; bei schnellem Erhitzen im offenen Gefäß wie auch im Vakuum tritt explosionsartige Zersetzung unter Feuererscheinung ein. Ist im Dunkeln bei Ausschluß von Feuchtigkeit haltbar; färbt sich an feuchter Luft infolge Abscheidung von Brom rotbraun. Die hierbei auftretende Reaktionswärme ist so groß, daß die Krystalle schmelzen und unter Ausstoßung von Bromdampf verpuffen; das Reaktionsprodukt besteht hauptsächlich aus Cyanursäure. Zersetzt sich schnell und heftig in Lösungen von Alkohol, Aceton und Anilin, langsamer in äther. Lösung; Methanol wird beim Auftropfen auf festes Bromoxycyan entflammt. In indifferenten organischen Lösungsmitteln wird Bromoxycyan durch Eiswasser nach der Gleichung $6CONBr + 4H_2O = 3Br_2 + N_2 + 4CO_2 + 2CO(NH_2)_2$ zersetzt; in alkal. Lösung erfolgt Hydrolyse nach: $3CONBr + 8KOH = 3KBr + N_2 + 2K_2CO_3 + KOCN + 4H_2O$. Einw. von Ammoniak auf Bromoxycyan in Äthylchlorid unterhalb —70°: B., L. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff liefert mit wäßr. Kaliumjodid-Lösung bei 0° unter quantitativer Abscheidung von Jod Kaliumcyanat und Kaliumbromid. Die Suspension von Bromoxycyan in Tetrachlorkohlenstoff wird durch wäßrige schweflige Säure quantitativ zu Cyansäure und Bromwasserstoffsäure reduziert. Einw. von Äthylen auf Lösungen von Bromoxycyan in Äther oder Äthylchlorid: B., L. Bei der Einw. von absol. Alkohol auf eine Lösung von Bromoxycyan in Äthylchlorid bei —80° bilden sich ω-Brom-allophansäure-äthylester, Äthylhypobromit und andere Produkte.

Jodisocyanat, „Jodoxycyan" $CONI = CO:NI$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf Silbercyanat in indifferenten organischen Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit (BIRCKENBACH, LINHARD, *B.* **62**, 2261). — Beim Einleiten von Äthylen in eine Lösung von Jodoxycyan in Äther entsteht [β-Jod-äthyl]-isocyanat (nachgewiesen durch Überführung in N-[β-Jod-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff).

Kohlensäure-diäthylester-imid, „Iminokohlensäure-diäthylester", Diäthoxy-iminomethan $C_5H_{11}O_2N = (C_2H_5\cdot O)_2C:NH$ (H 37; E I 18). Die Lösung in Alkohol liefert beim Schütteln mit Anilin-hydrochlorid Kohlensäure-diäthylester-anil und wenig N.N'-Diphenyl-harnstoff (HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 19).

Kohlensäure-diäthylester-chlorimid, Diäthoxy-chlorimino-methan, „Chloryliminokohlensäureester" $C_5H_{10}O_2NCl = (C_2H_5\cdot O)_2C:NCl$ (H 37; E I 18). *B.* Zur Bildung nach SANDMEYER (*B.* **19** [1886], 862) vgl. HOUBEN, *J. pr.* [2] **105**, 14.

Trichlor-dichlormethylenamino-methan, Dichlormethylen-trichlormethylamin, Pentachlor-[formaldehyd-methylimid] $C_2NCl_5 = CCl_2:N\cdot CCl_3$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (PRANDTL, SENNEWALD, *B.* **62**, 1764). — *B.* Beim Erhitzen von Trichlornitrosomethan unter Luftausschluß (PR., S., *B.* **62**, 1757, 1763). — Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt in Äther-Kohlensäuremischung zu einer krystallinen Masse. Kp: 170°; Kp_{63}: 92—95°; Kp_{30}: 77°. D_4^{20}: 1,698. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Läßt sich unverändert aufbewahren. Liefert beim Behandeln mit Eisenspänen und Eisessig Ammoniak. Greift Kautschuk stark an.

Cyanfluorid, Fluorcyan CNF. Verwendung als Kampfstoff: M. SARTORI, Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Aufl. [Braunschweig 1940], S. 198.

Cyanchlorid, Chlorcyan CNCl (H 38; E I 18). *B.* Aus gasförmiger Blausäure und Chlor in Gegenwart von Tierkohle unter Kühlung (SERNAGIOTTO, *Giorn. Chim. ind. appl.* **3**, 153; *C.* **1921** IV, 354). Zur Bildung durch Einleiten von Chlor in wäßr. Blausäure (H **3**, 38)

vgl. PRICE, GREEN, *Chem. News* **120**, 101; *C.* **1920** IV, 14; MAUGUIN, SIMON, *A. ch.* [9] **15**, 28. Nach RASCHIG (*Ch. Z.* **31**, 926; *C.* **1907** II, 1387) soll Chlorcyan bei der Umsetzung von Kaliumcyanid mit Chloramin in Wasser entstehen; vgl. dagegen MARCKWALD, WILLE, *B.* **56**, 1325. Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf 1.2-Dichlor-1.1.2.2-tetranitro-äthan (HUNTER, *Soc.* **125**, 1483).

F: —7° bis —6° (MAUGUIN, SIMON, *A. ch.* [9] **15**, 41). Kp: 12,2—12,5° (ENKLAAR, *R.* **42**, 1008); Kp_{760}: 15,5° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 328; *C.* **1926** II, 2544); Kp_{755}: 12,5° (MAU., S.). Flüchtigkeit: HERBST. D_4^0: 1,2045 (E.). Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 45°: 0,0015 (MAU., S.). $n_\alpha^{6,7}$: 1,3668; $n_\beta^{6,7}$: 1,3734; $n_\gamma^{6,7}$: 1,3773 (E.). — Verhalten bei der Elektrolyse in Acetonitril: CLARK, STREIGHT, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III. 327; *C.* **1929** II, 31.

Chemisches Verhalten. Über Explosionsversuche mit Chlorcyan vgl. ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* **8** [1929], 78. Wird weder durch Thiosulfat noch durch Jodid in saurer Lösung nach kürzerer Zeit zu Chlorwasserstoff reduziert (LANG, *Fr.* **67**, 5). Bei langsamem Einleiten von Chlorcyan in eine alkoh. Lösung von Natriummalonester bei 12—15° entstehen Äthylchlorid, Äthylmalonsäurediäthylester und Natriumcyanat; bei raschem Einleiten von überschüssigem Chlorcyan in eine warme alkoholische Lösung von Natriummalonester oder in eine Suspension von Natriummalonester in absol. Äther erhält man als Hauptprodukt Cyanmalonsäurediäthylester (MIGNONAC, RAMBECK, *C. r.* **188**, 1298; vgl. HALLER, *C. r.* **95** [1882], 143; *A. ch.* [6] **16** [1889], 419). Bei vorsichtigem Eintragen von trocknem Silbercyanamid in Chlorcyan bei 0° bildet sich die Verbindung $AgN(CN)_2$ + AgCl (S. 69) (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 999).

E I 18, Z. 3 v. u. bis E I 19, Z. 1 v. o. Der Satz „Chlorcyan bildet .... A. ch. [9] 4, 53)". ist durch folgenden zu ersetzen: „Chlorcyan bildet in äther. Lösung bei tropfenweisem Zusatz der äquimolekularen Menge primärer aliphatischer oder aromatischer Organomagnesiumverbindungen und nachfolgender Hydrolyse in der Hauptsache die entsprechenden Nitrile (GRIGNARD, *C. r.* **152**, 388; G., COURTOT, *Bl.* [4] **17**, 229; G., BELLET, *C. r.* **158**, 458; G., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 42; G., PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 30); mit der äquimolekularen Menge sekundärer aliphatischer Organomagnesiumverbindungen entstehen in der Hauptsache die entsprechenden Alkylchloride neben geringen Mengen der Nitrile (G., ONO, *Bl.* [4] **39**, 1589); mit hydroaromatischen Organomagnesiumverbindungen entstehen nur die entsprechenden Chlorcycloalkane (G., B., *C. r.* **155**, 45; G., B., C., *A. ch.* [9] **4**, 53)".

Über die *physiologische Wirkung* vgl. z. B. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I, 2. Hälfte [Berlin und Leipzig 1930], S. 753; A. OSWALD, Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung [Berlin 1924], S. 150; vgl. a. FLURY, HASE, *Münch. med. Wschr.* **67**, 779; *C.* **1920** III, 428; FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 567; *C.* **1921** III, 565; HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 328; *C.* **1926** II, 2544; LEHRECKE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **102**, 115; *C.* **1927** I, 2598. Verminderung der Giftwirkung von Chlorcyan auf Warmblüter durch vorangehende Verabfolgung von Natriumthiosulfat-Lösung: REED, *J. Pharm. exp. Therap.* **15**, 302; *C.* **1920** III, 523. Zur Verwendung als Kampfstoff vgl. VAN NIEUWENBURG, *Chem. Weekb.* **19**, 330; *C.* **1922** IV, 984 und die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur. Chlorcyan wird durch eine wäßr. Lösung von Schwefelleber und Seifenlauge unschädlich gemacht (DESGREZ, GUILLEMARD, SAVÈS, *C. r.* **171**, 1179).

Cyanbromid, Bromcyan CNBr (H 39; E I 19). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von gesättigter alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung auf Dibromdinitromethan (GOTTS, HUNTER, *Soc.* **125**, 449). Entsteht bei Einw. von wäßr. Kaliumcyanid-Lösung auf 1.2.2-Tribrom-1.1.2-trinitro-äthan (HUNTER, *Soc.* **125**, 1484). Durch Einw. von wäßr. Kaliumcyanid-Lösung auf Bromtricyanmethan in Äther, neben Tricyanmethylkalium (BIRCKENBACH, HUTTNER, *B.* **62**, 160). — Zur Darstellung durch Einw. von Brom auf Alkalicyanide nach SCHOLL (*B.* **29** [1896], 1823) vgl. STEINKOPF, *J. pr.* [2] **109**, 347; ZMACZYNSKI, *B.* **59**, 711; DODONOW, *B.* **59**, 2209; GRIGNARD, CROUZIER, *Bl.* [4] **29**, 216; HARTMAN, DREGER, *Org. Synth.* **11** [1931], 30. Darstellung durch Eintragen einer Lösung von Natriumbromid, Natriumchlorat und Natriumcyanid in 30%ige Schwefelsäure unterhalb 25°: GR., CR., *Bl.* [4] **29**, 214. — Reines, durch Destillation über Natrium völlig getrocknetes Bromcyan ist im Exsiccator sehr lange haltbar (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **54**, 846). Kp_{760}: 61,4° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 328; *C.* **1926** II, 2544). Dampfdruck zwischen + 35° (223,5 mm) und —17,3° (5,9 mm): BAXTER, BEZZENBERGER, WILSON, *Am. Soc.* **42**, 1389. Flüchtigkeit: H. Elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Bromcyan bei 55°: GLOCKLER, *Pr. nation. Acad. USA.* **12**, 523; *C.* **1926** II, 1933.

Chemisches Verhalten. Verhalten bei der Elektrolyse in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: CLARK, STREIGHT, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 327; *C.* **1929** II, 31. Bromcyan wird in saurer Lösung durch Thiosulfat rasch, durch Sulfit und Jodid langsamer, durch Zinn(II)-salz und andere Reduktionsmittel kaum oder überhaupt nicht zu Bromwasserstoff reduziert (LANG, *Fr.* **67**, 3). Liefert mit Natriumthiosulfat in neutraler wäßriger Lösung

Natriumbromid, Blausäure, Natriumrhodanid, Natriumsulfat und Natriumtetrathionat (KURTENACKER, *Z. anorg. Ch.* **116**, 244, 247; LANG, *Fr.* **67**, 3; vgl. dagegen DIXON, TAYLOR, *Soc.* **103**, 978); in saurer wäßriger Lösung entstehen quantitativ Blausäure, Natriumbromid und Natriumtetrathionat (K.). Beim Erhitzen mit Kupfer(I)-bromid auf 120—130° erhält man Kupfer(II)-bromid (OBERHAUSER, *B.* **60**, 1438). Reaktion mit Eisen(II)-bromid: O. Gibt mit Zinn(IV)-bromid in Gegenwart von Wasser hauptsächlich Ammoniumbromostannat $(NH_4)_2SnBr_6$ (O.). Beim Erhitzen von Antimonpentachlorid mit überschüssigem Bromcyan in Schwefelkohlenstoff im Rohr auf 120° entsteht eine teils sirupöse, teils feste Masse, die sich beim Trocknen über Phosphorpentoxyd zersetzt (O.). Über weitere Umsetzungen mit anorganischen Halogeniden vgl. den Abschnitt additionelle Verbindungen (s. u.). Bromcyan liefert mit Natriumazid in Wasser bei 0° Dicyandiazid (S. 102) (HART, *Am. Soc.* **50**, 1926). Beim Behandeln des Trikaliumsalzes der Hydroxylamin-N.N-disulfonsäure mit Bromcyan und 1 Mol ca. 6%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht das Tetrakaliumsalz der O.O'-Imino-methylen-bis-[hydroxylamin-N.N-disulfonsäure] (S. 77) (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER; *B.* **53**, 1492).

Beim Erhitzen von Inden mit Bromcyan auf 80—90° und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf bildet sich 1-Brom-2-oxy-hydrinden (STEINKOPF, *A.* **430**, 104). Bei der Einw. von Bromcyan auf Natriummalonester in Alkohol oder Äther entstehen Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester (als Hauptprodukt), Natriumcyanid und geringe Mengen Cyanmalonsäurediäthylester und Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (MIGNONAC, RAMBECK, *C. r.* **188**, 1299). Erhitzt man Malonester mit Bromcyan auf 100—110°, so erhält man Brommalonsäurediäthylester; Bromierung erfolgt ferner beim Erhitzen von Bromcyan mit Phenol, Acetophenon, Acetessigester, Thiophen, α-Thiotolen und α-Acetothienon (ST., *A.* **430**, 102). Beim Eintragen von festem Bromcyan in eine wäßr. Lösung von Natriumcyanamid unter Kühlung erhält man das Natriumsalz des Dicyanamids; bei tropfenweiser Zugabe einer alkoh. Bromcyan-Lösung zu einer mit Natriumäthylat versetzten Lösung von Cyanamid in Alkohol unter Kühlung entsteht daneben das Natriumsalz des O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoffs (S. 68), der bei Anwendung von überschüssigem Bromcyan in freiem Zustand erhalten wird (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 14, 22). Bei der Einw. von Bromcyan auf 1.4-Bis-dimethylamino-buten-(2) in Äther entstehen 1.4-Dibrom-buten-(2), Dimethylcyanamid und eine Verbindung $Br(CH_3)_2N{<}{}^{CH_2-CH=CH-CH_2}_{CH_2-CH=CH-CH_2}{>}N(CH_3)_2Br$ (?) (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3553). Liefert mit Arsanilsäure in verd. Natronlauge 4-Ureido-phenylarsonsäure (STICKINGS, *Soc.* **1928**, 3133); analog verläuft die Reaktion mit 2-Oxy-5-amino-phenylarsonsäure unter Bildung von 2-Oxy-5-ureido-phenylarsonsäure, während bei der Umsetzung mit 4-Oxy-3-amino-phenylarsonsäure 2-Amino-benzoxazol-arsonsäure-(5), mit 3.4-Diamino-phenylarsonsäure 2-Amino-benzimidazol-arsonsäure-(5) und mit 2-Amino-4-arsono-benzoesäure in neutraler Lösung 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin-arsonsäure-(7)(?) gebildet werden (STI.). Bei der Umsetzung mit aliphatischen oder aromatischen Acetylenmagnesiumbromiden in kaltem Äther entstehen Bromacetylene vom Typus R·C:CBr (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 8). Bei der Einw. von überschüssigem Bromcyan auf Acetylen-bis-magnesium-bromid in Äther unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit kaltem Wasser erhält man Dibromacetylen (NEKRASSOW, *B.* **60**, 1757; Ж. **59**, 917; BILTZ, *B.* **60**, 2413).

Über die *physiologische Wirkung* vgl. z. B. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I, 2. Hälfte [Berlin und Leipzig 1930], S. 753; A. OSWALD, Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung [Berlin 1924], S. 150; vgl. a. FLURY, HASE, *Münch. med. Wschr.* **67**, 779; *C.* **1920** III, 428; FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 567; *C.* **1921** III, 565; HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 328; *C.* **1926** II, 2544; LEHRECKE, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **102**, 115; *C.* **1927** I, 2598. Zur Verwendung als Kampfstoff vgl. die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur.

Analytisches. Quantitative Bestimmung von Bromcyan durch Zersetzung mit verd. Ammoniak oder Alkalilauge: OBERHAUSER, SCHORMÜLLER, *B.* **62**, 1439. Bestimmung mit Thiosulfat und Kaliumjodid: LANG, *Fr.* **67**, 3. Titrimetrische Bestimmung mit Thiosulfat in saurer Lösung unter Verwendung von Methylenblau als Indicator: BERG, *Fr.* **69**, 9. Über jodometrische bzw. bromometrische Methoden zur Bestimmung von Cyaniden, Rhodaniden und Halogeniden, die auf der Bildung von Bromcyan beruhen, vgl. SCHULEK, *Fr.* **62**, 337; vgl. KURTENACKER, KUBINA, *Fr.* **64**, 443; L., *Fr.* **67**, 2; *Z. anorg. Ch.* **144**, 75; SCH., STASIAK, *Ar.* **1928**, 638; I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Tl. [Berlin 1928], S. 388; O., *Z. anorg. Ch.* **144**, 257.

Additionelle Verbindungen von Bromcyan mit Halogeniden. $2CNBr + TiCl_4$. Vgl. dazu OBERHAUSER, SCHORMÜLLER, *B.* **62**, 1437. — $2CNBr + 3TiCl_4$. Orangerote Tafeln (durch Sublimation unter Luftabschluß oder im Kohlendioxyd-Strom bei 80—90°) (O., *B.* **60**, 1438). Ist in trockner Atmosphäre ziemlich haltbar; zerfällt an der Luft unter starker Nebelbildung und Abgabe von Bromcyan. Wird durch Wasser heftig zersetzt. Löslich in Titantetrachlorid. Absorbiert begierig Ammoniak-Gas unter intensiver Wärme-

entwicklung und Bildung eines gelben, dann wieder rot werdenden Pulvers, das beim Erhitzen oder Behandeln mit Kalilauge Ammoniak abgibt und bei Rotglut Titanstickstoff bildet. — $2CNBr + TiBr_4$. Granatrote, äußerst hygroskopische Nadeln (durch Sublimation im Hochvakuum bei 80°). F: 151—152° (korr.) (O., SCH., *B.* **62**, 1437). Zersetzt sich beim Aufbewahren an feuchter Luft oder in Gegenwart von Wasser momentan unter Entwicklung von Bromcyan. Liefert beim Behandeln mit Alkalilaugen Titansäure. — $2CNBr + TiBr_4 + NH_3$. Gelbes amorphes Pulver (O., SCH., *B.* **62**, 1437). Verliert an der Luft Ammoniak; scheidet mit Wasser Titansäure ab. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines gelblichen Sublimats; im Glührückstand wurde Titanstickstoff nachgewiesen.

$2CNBr + SnBr_4$. Hellgelbe Krystalle (OBERHAUSER, *B.* **60**, 1437). Ist einige Zeit an der Luft beständig. Sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung. Zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Verbindungen des Bromcyans mit Antimon- und Arsenhalogeniden. Löst sich in wenig kaltem Wasser unter Entwicklung von Bromcyan zu einer klaren Flüssigkeit; beim Auflösen in viel Wasser oder in der Hitze beim Erwärmen fällt Zinnsäure aus. — $2CNBr + AsCl_3$. Vgl. darüber O., *B.* **60**, 1437. — $2CNBr + AsBr_3$. Hellgelbes Pulver (O., *B.* **60**, 1437). Zersetzt sich oberhalb 200° unter Abspaltung von Bromcyan. Ist an feuchter Luft weniger beständig als die entsprechende Antimonverbindung. — $2CNBr + SbCl_3$. Schwach hellgelbe Krystalle (O., *B.* **60**, 1437). Ähnelt in seinen Eigenschaften der Verbindung $3CNBr + 2SbBr_3$. — $3CNBr + 2SbBr_3$. Hellgelbe mikrokrystalline Tafeln (O., *B.* **60**, 1435). Ist in reinem Zustand einige Zeit beständig. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in einer Mischung von Antimontribromid und Bromcyan ohne Zersetzung und wird daraus als amorphes, hellgelbes Pulver zurückgewonnen. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 190—230° allmählich unter Abspaltung von Bromcyan und Bildung eines feinen weißen Sublimats und eines weißen Rückstandes. Wird durch Wasser in antimonige Säure und Bromcyan zerlegt. Löst sich in Säuren unter Entwicklung von Bromcyan. Addiert Ammoniak-Gas unter Bildung eines orangefarbenen Produkts.

$CNBr + 2FeBr_3$. Schwach gefärbte Substanz (OBERHAUSER, SCHORMÜLLER, *B.* **62**, 1483). Zerfließt an feuchter Luft zu einer braunen Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln; löslich in Säuren unter schwacher Grünfärbung und Bromcyan-Entwicklung. Spaltet beim Erhitzen unter teilweiser Oxydation Bromcyan ab. — $4CNBr + 3FeBr_3$. Tiefdunkelbraune Krystalle (O., SCH., *B.* **62**, 1488). F: 96—98° (korr.; Zers.). Geht beim Aufbewahren an der Luft in die Verbindung $4CNBr + Fe_3Br_8$ über. Wird durch Feuchtigkeit sofort zersetzt. — $4CNBr + Fe_3Br_8$. Mikroskopische braune Prismen (O., SCH., *B.* **62**, 1486). Wird beim Reiben leuchtend ziegelrot. F: 143—145° (korr., Zers.). Zersetzt sich momentan an feuchter Luft. Löslich in Wasser mit gelber Farbe unter Bromcyan-Abspaltung, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren im Stickstoffstrom unter Bildung eines hellbraunen Pulvers. Geht bei der Einw. von Ammoniak-Gas unter Aufblähen in ein schokoladefarbenes Pulver über. — $3CNBr + C_2N_2 + Fe_3Br_8$. Schwarzbraune Krystalle, die nach einiger Zeit in ockerfarbene metallglänzende Krystalldrusen übergehen (O., SCH., *B.* **62**, 1484). Beständig an trockner, zersetzlich an feuchter Luft. F: 107—109° (korr., Zers.). Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, zersetzt sich momentan mit Wasser. Gibt beim trocknen Erhitzen Bromcyan und Brom ab und bildet ein leicht schmelzendes Sublimat. Bei 100° lassen sich Bromcyan und Dicyan quantitativ abspalten.

Cyanjodid, Jodcyanid, Jodcyan CNI (H 41, E I 19). *B.* Durch Einw. von wäßr. Kaliumcyanid-Lösung auf Chlorjod in Äther (BIRCKENBACH, HUTTNER, *B.* **62**, 160; vgl. LANG, *Z. anorg. Ch.* **122**, 344; **142**, 231, 236). — *Darst.* In ein Gemisch aus 63 g Jod und 100 g Wasser trägt man unter ständigem Rühren zunächst eine Lösung von 12,5 g Natriumcyanid in 250 g Wasser ein; sobald das Gemisch farblos bleibt, leitet man Chlor ein und fügt nochmals eine Lösung von 12,5 g Natriumcyanid zu, äthert aus und destilliert den Äther ab; Ausbeute ca. 89%, bezogen auf das angewandte Jod (GRIGNARD, CROUZIER, *Bl.* [4] **29**, 215; ZMACZYNSKI, *B.* **59**, 711; vgl. a. DODONOW, *B.* **59**, 2209). — Ist piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 252; *C.* **1929** I, 1893). — Verhalten bei der Elektrolyse in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: CLARK, STREIGHT, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 327; *C.* **1929** II, 31. Reagiert mit Natriumthiosulfat ebenso wie Bromcyan (KURTENACKER, *Z. anorg. Ch.* **116**, 244, 246). Wird in saurer Lösung durch Thiosulfat, Sulfit, Zinn(II)-salz und Jodid augenblicklich, durch Arsensulfat oder Hydrazinsulfat rasch, durch Rhodanwasserstoff in verd. Lösung allmählich in Cyanwasserstoff übergeführt (LANG, *Fr.* **67**, 5). Reagiert mit dem Trikaliumsalz der Hydroxylamin-N.N-disulfonsäure analog wie Bromcyan (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1492). Bei der Einw. von Jodcyan auf Natriummalonester in Alkohol oder Äther bildet sich Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (MIGNONAC, RAMBECK, *C. r.* **188**, 1299). Bei der Umsetzung mit aliphatischen oder aromatischen Acetylenmagnesiumjodiden in kaltem Äther entstehen Jodacetylene vom Typus R·C:CI (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 11). Jodcyan liefert beim Erhitzen

mit überschüssiger 33%iger alkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr auf ca. 130° N.N'.N''-Trimethyl-guanidin-hydrojodid (SCHENCK, *H.* **150**, 126). Gibt bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Dimethylamin und wenig Äther im Rohr auf dem Dampfbad N.N.N'.N'-Tetramethyl-guanidin und andere Produkte (SCH., v. GRAEVENITZ, *H.* **141**, 144). Liefert beim Erhitzen mit Diäthylamin im Rohr auf 100° N.N.N'.N'-Tetraäthyl-guanidin-hydrojodid und Diäthylcyanamid (LECHER, DEMMLER, *H.* **167**, 175).

Über die *physiologische Wirkung* vgl. z. B. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I, 2. Hälfte [Berlin und Leipzig 1930], S. 753; A. OSWALD, Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung [Berlin 1924], S. 150. Zur Verwendung als Kampfstoff vgl. die bei Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur. Über jodometrische Methoden zur Bestimmung von Cyaniden, Rhodaniden und Halogeniden, die auf der Bildung von Jodcyan beruhen, vgl. LANG, *Fr.* **67**, 7, 42; *Z. anorg. Ch.* **122**, 332; **142**, 229, 280; **144**, 75. [HILLGER]

Kohlensäurediamid, Carbamid, Harnstoff $CH_4ON_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH_2$ (H 42; E I 19). Historisches über die WÖHLERsche Harnstoff-Synthese: WARREN, *B.* **61** A, 3. — Zur Konstitution vgl. BRILL, *Chemie* **55** [1942], 73; HYND, MACFARLANE, *Biochem. J.* **20**, 1267.

Vorkommen und biochemische Bildung.

Harnstoff ist im Pflanzenreich in freier oder in gebundener Form (als Ureid) ziemlich weit verbreitet. Zum Vorkommen in Phanerogamen vgl. C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1931], S. 564, 721, 722, 1202, 1204, 1205, 1227, 1270, 1271, 1292, 1315, 1325. Über das Vorkommen und die Bildungsbedingungen von Harnstoff in Abwesenheit und in Gegenwart von stickstoffhaltigen Substanzen wie Ammoniumsalzen, Aminosäuren und Eiweißstoffen in höheren und niederen Pilzen sowie in Bakterien vgl. IWANOW, *Bio. Z.* **135**, 3; **136**, 1, 9; **143**, 62; **150**, 115; **154**, 390; **157**, 230; **162**, 425; **175**, 181; *H.* **170**, 278; I., TOSCHEWIKOWA, *Bio. Z.* **181**, 3; I., SMIRNOWA, *Bio. Z.* **181**, 10, 11; **201**, 1; GORIS, COSTY, *C. r.* **175**, 539; GUITTONNEAU, *C. r.* **178**, 1383; vgl. ferner G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 3. Tl. [Wien 1933], S. 200. Zum Vorkommen in Körperflüssigkeiten und tierischen Geweben unter normalen und pathologischen Bedingungen vgl. die Angaben und Literaturhinweise in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1924], S. 186; Bd. II [1925], S. 569; Bd. IV [1925], S. 334; Bd. V [1925], S. 399, 501; Bd. VIII [1925], S. 649; Bd. IX [1927], S. 109; Ergänzungswerk Bd. I [1933], S. 162, 818, 946; Bd. II [1934], S. 62, 125, 275, 334, 362, 617, 662, 678; Bd. III [1936], S. 13, 24, 29, 40, 47, 56, 110, 192, 344, 453, 733; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 150, 858, 891, 893, 898; H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 520, 527. — Harnstoffbildung bei der Einw. von Leber-, Nieren- oder Muskelbrei (vom Kaninchen), Milz- und Gehirnbrei (vom Schwein) oder Hundeblut auf Ammoniumdicarbonat: ABDERHALDEN, BUADZE, *Fermentf.* **9**, 89; *C.* **1927** I, 267; bei der Einw. von Leberbrei auf Ammoniumcarbonat: PRZYLECKI, *Arch. int. Physiol.* **25**, 47; *C.* **1926** II, 455. Harnstoff erhält man ferner in sehr geringen Mengen bei Einw. von Urease aus Sojabohnen auf konz. Ammoniumcarbonat- und -carbamat-Lösungen bei Zimmertemperatur (KAY, *Biochem. J.* **17**, 282). Über eine angebliche Synthese von Harnstoff aus Ammoniumcarbonat in Gegenwart von Urease vgl. BARENDRECHT, *R.* **39**, 73, 603; vgl. dagegen MATTAAR, *R.* **39**, 495. Entsteht ferner aus Cyansäure sowie aus linksdrehender Hydantoin-essigsäure-(5) bei Einw. von nichtwachsendem embryonalem Nierengewebe von Ratten (HOLMES, WATCHORN, *Biochem. J.* **23**, 201, 203). Nach Eingabe von Trimethylamin in den Magen von Kaninchen werden im Harn erhöhte Mengen Harnstoff ausgeschieden (LANGLEY, *J. biol. Chem.* **84**, 568). Bildung im Blut von Kaninchen und Hunden nach Eingabe von Glycin, l-Alanin, l-Leucin, l-Asparaginsäure, d-Glutaminsäure, l-Cystin oder Tryptophan: SETH, LUCK, *Biochem. J.* **19**, 368, 371. Harnstoffbildung in der überlebenden Leber beim Durchleiten von defibriniertem Blut (H **3**, 43) in An- und Abwesenheit von Ammoniumcarbonat: ASTANIN, KRIWSKY, RUBEL, *Bio. Z.* **194**, 256; A., R., *Bio. Z.* **202**, 70; **205**, 264; in Gegenwart von d- und l-Arginin: FELIX, TOMITO, *H.* **128**, 44; F., MORINAKA, *H.* **132**, 157. Auch bei der Einw. von Leber, Darmschleimhaut oder Nieren-Extrakt vom Hund auf vollständig hydrolysierte Gelatine oder mit Trypsin hydrolysiertes Casein entsteht Harnstoff (LUCK, *Biochem. J.* **18**, 818). Bildung neben Allantoin und Ammoniak bei der Oxydation von Harnsäure unter dem Einfluß von Blut: GOMOLINSKA, *Biochem. J.* **22**, 1310. Harnstoff wird auch von wachsender embryonaler Rattenniere gebildet (HOLMES, WATCHORN, *Biochem. J.* **21**, 332). Zusatz von Glucose verhindert die Harnstoffbildung von wachsender Rattenniere (W., H., *Biochem. J.* **21**, 1392). Ferner entsteht Harnstoff bei der Autolyse der Hundeleber

(FOSSE, ROUCHELMANN, *C. r.* **172**, 771; *C. r. Soc. Biol.* **86** [1922], 182; MYERS, RINGER, BENSON, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **23**, 474; *C.* **1927** I, 2212; SUNZERI, *Ber. Physiol.* **41**, 60; *C.* **1927** II, 2325). Zur Bildung bei der Autolyse von Leber, Niere und Gehirn von Säugetieren unter verschiedenen Bedingungen vgl. MCCANCE, *Biochem. J.* **18**, 486. Einfluß von Sauerstoff auf die Bildung von Harnstoff durch Enzyme der Leber und Milz: McC., *Biochem. J.* **19**, 134.

Chemische Bildungsweisen.

Harnstoff entsteht in geringer Menge bei der Einw. von aktivem Wasserstoff und Stickstoff auf Kohlenoxyd (CRIPPA, GALLOTTI, *G.* **59**, 508). Leitet man Kohlendioxyd und überschüssiges Ammoniak durch ein schwach rotglühendes Quarzrohr (vgl. MIXTER, *Am.* **4**, 35; *B.* **15**, 1763), durch das konzentrisch ein von kaltem Wasser durchströmtes Glasrohr führt, so werden bei einmaligem Überleiten 14% des Kohlendioxyds in Harnstoff übergeführt; bei Anwendung von Thoriumoxyd als Katalysator steigt die Ausbeute auf 19% (KENNETH, BAILEY, *C. r.* **175**, 279). Über die Bedingungen der Harnstoffbildung im ternären System Ammoniak-Kohlendioxyd-Wasser vgl. TERRES, BEHRENS, *Ph. Ch.* [A] **139**, 695. Zur Harnstoffsynthese aus Kohlendioxyd und Ammoniak (H **3**, 43; E I **3**, 20) vgl. ferner die unter Darstellung (S. 37) zitierte Literatur. Neben anderen Produkten beim Leiten von Blausäure und einer zur vollständigen Oxydation unzureichenden Luftmenge über Platin oder Metalloxyde bei Temperaturen oberhalb 500°; bei Anwendung von überschüssiger Luft in Gegenwart von Metalloxyden tritt Harnstoff auch bei unterhalb 450° liegenden Reaktionstemperaturen auf (SINOZAKI, HARA, *Technol. Rep. Tôhoku Univ.* **6**, 115; *C.* **1926** II, 2527; NEUMANN, MANKE, *Z. El. Ch.* **35**, 763). Harnstoff entsteht ferner in sehr geringer Menge bei ca. 14-tägigem Aufbewahren von Ammoniumdicarbonat in wäßr. Lösung bei 37° in Gegenwart von Kohle oder Platinmohr (FICHTER, KERN, *Helv.* **8**, 302; ABDERHALDEN, BUADZE, *Fermentf.* **9**, 89; *C.* **1927** I, 267). Zur Bildung aus Ammoniumdicarbonat in wäßr. Lösung vgl. ferner TERRES, BEHRENS, *Ph. Ch.* [A] **139**, 696. Durch Bestrahlung von 10- und 20%igen Ammoniumcarbonat-Lösungen mit ultraviolettem Licht von $\lambda = 200-250\ \mu\mu$ bei Temperaturen bis 45° (FEARON, M'KENNA, *Biochem. J.* **21**, 1088). Gegenwart von Malachitgrün begünstigt die Photosynthese aus Ammoniumcarbonat (FEA., M'K.). Bei der Elektrolyse von Ammoniumcarbonat in wäßr. Ammoniak (FICHTER, KUHN, *Helv.* **7**, 170; FI., LINDENMAIER, *Helv.* **12**, 570).

Zum Gleichgewicht der Reaktion $H_2N\cdot CO\cdot O\cdot NH_4 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2O$ (E I **3**, 20) vgl. auch MATIGNON, FRÉJACQUES, *C. r.* **171**, 1003; **174**, 455; *Bl.* [4] **31**, 399, 406; *A. ch.* [9] **17**, 284; FEARON, *Biochem. J.* **17**, 802; MACK, VILLARS, *Am. Soc.* **45**, 503. Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen 130° und 145°, auch in Gegenwart von Katalysatoren: M., FR. Gleichgewichtsdrucke im System Harnstoff-Ammoniumcarbamat-Wasser zwischen 100° und 150°: MAT., FR. Beschleunigung der Harnstoffbildung aus Ammoniumcarbonat-carbamat-Lösung bei 50° durch Zusatz von Urease: MACK, V. Geschwindigkeit der Harnstoffbildung aus Cyansäure und Ammoniak in wäßr. Lösung bei 0°: WERNER, FEARON, *Soc.* **117**, 1359. Über weitere Bildungsweisen aus Cyansäure oder Cyanaten s. S. 28. Harnstoff entsteht neben Spuren Biuret bei der Einw. von Eiswasser auf eine gekühlte Suspension von Bromisocyanat in Tetrachlorkohlenstoff (BIRCKENBACH, LINHARD, *B.* **62**, 2263, 2273). Aus Nitroharnstoff beim Eindampfen mit Wasser oder besser mit starkem Ammoniak (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1792, 1795). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Nitrobiuret auf dem Wasserbad (DA., BL., *Am. Soc.* **51**, 1803). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Ammoniumnitrat auf Cyanamid in wäßr. Lösung bei 100° (BLAIR, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 850; *C.* **1924** II, 2140). Über die Bildung von Harnstoff im Verlauf der Zersetzung von Calciumcyanamid im Boden vgl. COWIE, *J. agric. Sci.* **10** [1920], 163. Weitere Bildungsweisen von Harnstoff aus Cyanamid (H **3**, 44; E I **3**, 20) s. unter Darstellung. Harnstoff entsteht beim Erhitzen von Guanidinnitrat in wäßr. Lösung im Autoklaven auf 165° (BLAIR, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 850; *C.* **1924** II, 2140). Beim Kochen von Carbamidsäureazid mit Wasser, neben anderen Produkten (CURTIUS, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **105**, 194).

Harnstoff bildet sich in geringen Mengen bei der elektrolytischen Oxydation von Rohrzucker in ammoniakalischer Lösung an Platinelektroden unterhalb 32° (FOSSE, *Bl.* [4] **29**, 174). Aus Thymin bei der Einw. von Sauerstoff in wäßr. Lösung im Quarz-Quecksilberlicht, am besten bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat oder Kaliumferrocyanid (BASS, *Am. Soc.* **46**, 191). Bei der Einw. von Eisen(II)-sulfat, Natriumdicarbonat-Lösung und Luft, von Natriumeisen(II)-aquopentacyanid-Lösung und Sauerstoff oder Luft sowie von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart und in Abwesenheit von Eisen(II)-sulfat auf Thymin; die zunächst entstehenden Zwischenprodukte werden durch Erhitzen mit Natriumdicarbonat-Lösung gespalten (BAUDISCH, BASS, *Am. Soc.* **46**, 188). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Uracil oder Thymin (FOSSE, HIEULLE, BASS, *C. r.* **178**, 811). Durch Einw. von Jod auf Uracil, Cytosin, 4-Methyl-uracil, 5-Äthyl-uracil und Thymin in dicarbonat-alkalischer Lösung

und nachfolgende Destillation (BASS, BAU., *Am. Soc.* **46**, 182). Neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von Allantoin in wäßr. Lithiumcarbonat-Lösung an eine Bleidioxyd-Anode oder von Theobromin in 4n-Schwefelsäure mit Diaphragma und Bleidioxyd-Anode sowie von Harnsäure in wäßr. Lithiumcarbonat-Lösung bei 40—60°, an Nickel-, Platin- oder Bleidioxyd-Anoden oder in 75%iger Schwefelsäure an Bleidioxyd-Anoden unter Verwendung eines Diaphragmas (FICHTER, KERN, *Helv.* **9**, 430, 431, 432). Durch Oxydation von Harnsäure mit Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von Essigsäure oder im Kohlendioxyd-Strom unter Kühlung, neben anderen Produkten (BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106**, 114, 132, 137).

H 44, Z. 4—3 v. u. Der Passus „jedoch konnten FALTA . . . keinen Harnstoff erhalten" *ist zu ersetzen durch* „vgl. dagegen FALTA, *B.* **34**, 2678; **35**, 294; PANZER, *C.* **1903** II, 423".

Darstellung.

Ausführliche Beschreibung der technischen Darstellung aus Kohlendioxyd und Ammoniak bzw. aus Kohlensäureverbindungen des Ammoniaks (Ammoniumcarbonat und -carbamat) s. bei G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VI [Berlin-Wien 1930], S. 107. Ausführungsformen des Verfahrens: BASF, D. R. P. 295075, **301279**, **301751**, **318236**, **332679**, 332680, 350051, 372262, 390848, 422525; *C.* **1920** II, 536; **1921** II, 175, 647; **1922** II, 1135, 1136; **1923** II, 1153; **1924** I, 1868; **1926** I, 2840; *Frdl.* **13**, 189, 190, 191, 192, 1098; **14**, 350, 351, 352; **15**, 174; M. CASALE, L. CASALE, R. CASALE, D. R. P. 449051; *Frdl.* **15**, 167; vgl. a. KRASE, GADDY, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 611; *C.* **1922** IV, 635; JAKOWKIN, *Sbornik Rabot Chim.* Nr. **2**, S. 207; *C.* **1929** I, 2875. Über die technische Darstellung aus Cyanamid vgl. C. KRAUSS, R. POHLAND und F. ULLMANN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 22; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 129; Höchster Farbw., D. R. P. 301278; *C.* **1922** II, 1135; *Frdl.* **13**, 1099; NYDEGGER, SCHELLENBERG, D. R. P. 335663; *Frdl.* **13**, 196; A.-G. für Stickstoffdünger, D. R. P. 346066; *C.* **1922** II, 809; *Frdl.* **13**, 1097; Chem. Fabr. SCHERING, FREUND, D. R. P. 377077; *C.* **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 352; Wargöns A.-B., LIDHOLM, D. R. P. 397602; *Frdl.* **14**, 353; Soc. d'Études chim. pour l'Industrie, D. R. P. 422074; *Frdl.* **15**, 173; GOLDSCHMIDT, v. VIETINGHOFF, Chem.-techn. G. m. b. H., D. R. P. 426671; *C.* **1926** II, 942; *Frdl.* **15**, 386; EHRLICH, DOBOCZKY, Stickstoffwerke A. G., D. R. P. 487307; *Frdl.* **16**, 272; vgl. a. MCBRIDE, *Chem. met. Eng.* **32**, 791; *C.* **1926** I, 769; ANONYMUS, *Chem. Trade J.* **77**, 515; *C.* **1926** I, 769. Darstellung durch Oxydation von geschmolzenem Natriumcyanid mit Luft zu Natriumcyanat und Behandeln des Natriumcyanats mit Ammoniak und Kohlensäure in wäßr. Lösung: BUCHER, *J. ind. Eng. Chem.* **9**, 250; *C.* **1920** IV, 245. — Isolierung von Harnstoff aus schwefelsaurer Lösung: Soc. des Prod. azotés, D. R. P. 422075; *C.* **1926** I, 1290; *Frdl.* **15**, 169. Eindampfen, Konzentration und Trocknung von Harnstoff-Lösungen: KRAUSE & Co., D. R. P. 299133; *Frdl.* **14**, 355. — Verfahren zur Reinigung von technischem Harnstoff: I. G. Farbenind., D. R. P. 434401; *Frdl.* **15**, 172; AGFA, D. R. P. 348381; *C.* **1922** IV, 43; *Frdl.* **14**, 354.

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm: BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* **99**, 254; MARK, WEISSENBERG, *Z. Phys.* **16**, 5; *C.* **1923** III, 613; MA., *B.* **57**, 1824; HENDRICKS, *Am. Soc.* **50**, 2455; vgl. a. *Z. Kr. Strukturber.* 1 [1913—1928], 652. Harnstoff krystallisiert aus methylalkoholischen Lösungen unterhalb 19,25° mit 1 Mol Methanol (WALTON, WILSON, *Am. Soc.* **47**, 321). Optisches Verhalten von Harnstoff-Krystallen: MOORE, GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 144. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 486; *Ph. Ch.* **102**, 332. — F: 132,1° (HOWELLS, *Soc.* **1929**, 912). Temperatur des Zusammenbackens: TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* **157**, 325; vgl. a. GARRE, *Z. anorg. Ch.* **163**, 48. Spezifische Wärme c_p zwischen 86,4° absol. (0,239 cal/g) und 300,3° absol. (0,460 cal/g): GIBSON, LATIMER, PARKS, *Am. Soc.* **42**, 1538. Geschwindigkeit der Krystallisation aus Methanol und Lösungsmittel-Gemischen und ihre Beeinflussung durch Zusätze: JENKINS, *Am. Soc.* **47**, 910.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Acad. Méd. Belg.* [5] **6**, 268; *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 637; *C.* **1927** I, 1551; **1928** II, 622; MARCHLEWSKI, WIERZUCHOWSKA, *Bl. Acad. polon.* [A] **1929**, 78; *C.* **1929** I, 3106. Luminescenz bei der Oxydation von Harnstoff mit Hypochlorit-Lösung in An- oder Abwesenheit von fluorescierenden Stoffen: MALLET, *C. r.* **185**, 352. Dielektr.-Konst. bei 20°: 3,5 ± 0,2 (FÜRTH, *Ann. Phys.* [4] **70**, 70; vgl. KELLER, *Bio. Z.* **115**, 140). Ist piezoelektrisch (GIEBE, SCHEIBE, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317). Magnetische Susceptibilität: BHAGAVANTAM, *Indian J. Phys.* **4**, 6; *C.* **1929** II, 2314; vgl. PASCAL, *C. r.* **182**, 216.

Löslichkeit in Wasser zwischen 0° (67 g in 100 g Wasser) und 70° (314,6 g in 100 g Wasser): PINCK, KELLY, *Am. Soc.* **47**, 2171; in Methanol zwischen —15° und 18,14°: WALTON, WILSON, *Am. Soc.* **47**, 321; in Alkohol bei 18,6° und 29,9°: PERSCHKE, Ж. **61**, 444; *C.* **1930** I, 2; in

Alkohol und Chinolin sowie in Gemischen beider: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755; 1756; in einer gesättigten alkoholischen Lösung von Azobenzol: PE. Harnstoff ist mit geschmolzenem Naphthalin und Diphenyl nicht mischbar (PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 81). Übersättigungserscheinungen an wäßr. Harnstoff-Lösungen: SCHAUM, *Z. anorg. Ch.* **148**, 220. Einfluß von Zusätzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Harnstoff in Methanol: JENKINS, *Am. Soc.* **47**, 910. Verteilung zwischen Wasser und Äther: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Nr. 9, S. 9; vgl. WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 645; zwischen Wasser und Olivenöl: WA. Einfluß von Harnstoff auf die Fällbarkeit von Eiweiß durch verschiedene Krystalloide: BEČKA, ŠIMÁNEK, *Bio. Z.* **149**, 151.

Kryoskopisches Verhalten in flüssigem Ammoniak: ELLIOTT, *J. phys. Chem.* **28**, 621; in Formamid: LOWRY, CUTTER, *Soc.* **125**, 1469; in Malonitril: SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 281. Thermische Analyse der binären Gemische mit Ammoniumnitrat (Eutektikum bei 44,7° und 47 Gew.-% Harnstoff): HOWELLS, *Soc.* **1929**, 912; mit Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Guajacol und α-Naphthol: PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 77; mit o-Kresol: PUSCHIN, SLADOVIC, *Soc.* **1928**, 2482; mit Essigsäure (s. S. 48): KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 201, 221; mit Trichloressigsäure (s. S. 48): PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 76; mit Bernsteinsäure: KR., WE., Z.; mit Benzoesäure: KR., WE., Z.; vgl. PU., WILOWITSCH, *B.* **58**, 2867; mit Zimtsäure: KR., WE., Z.; mit Salicylsäure: KR., WE., Z. Auftau-Schmelzdiagramm der binären Gemische mit Phenol: RHEINBOLDT, *J. pr.* [2] **111**, 258; mit 2.4-Dinitro-toluol: RH., KIRCHEISEN, *J. pr.* [2] **112**, 192. Einfluß auf die Stabilität von Eisenhydroxyd-Sol: CHAUDHURI, GANGULI, *J. phys. Chem.* **32**, 1873; von Casein-Sol: JIRGENSONS, *Koll.-Z.* **47**, 240; *C.* **1929** II, 399. Schmelzpunktserniedrigung von Harnstoff bei Zusatz von Acetamid, Glucose oder Ammoniumnitrat: HOWELLS, *Soc.* **1929**, 913. — Ebullioskopisches Verhalten in Methanol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 211. Dampfdruck wäßr. Lösungen bei 0° und 10°: FRICKE, *Z. El. Ch.* **33**, 447; **35**, 633; zwischen 19° und 30°: EDGAR, SWAN, *Am. Soc.* **44**, 574; zwischen 40° und 80°: PERMAN, LOVETT, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 2; *C.* **1926** II, 716. Erniedrigung des Dampfdrucks von flüssigem Ammoniak durch Harnstoff: STOCK, POHLAND, *B.* **58**, 660; REIHLEN, NESTLE, *B.* **59**, 1161.

Dichte wäßr. Lösungen bei 18° s. in untenstehender Tabelle. Dichte der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22°: ZAHN, *R.* **45**, 786; einer 1 n-wäßr. Lösung bei 25° und 70°: HERZ, HIEBENTHAL, *Z. anorg. Ch.* **184**, 410; von wäßr. Lösungen zwischen 40—80°: PERMAN, LOVETT, *Trans. Faraday Soc.* **22** [1926], 7; von Lösungen in Wasser, Methanol, Alkohol, verd. Methanol und verd. Alkohol: BURROWS, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **53** [1919], 77, 90, 93;

Gew.-%	D_4^{18}	D_{18}^{18}	Gew.-%	D_4^{18}	D_{18}^{18}
0	0,998622	1,000000	14,0020	1,037070	1,038501
0,5136	1,000003	1,001383	16,3345	1,043642	1,045082
0,7136	1,000568	1,001949	20,2082	1,054340	1,055794
1,0292	1,001446	1,002828	23,3361	1,063310	1,064777
2,2411	1,004727	1,006114	27,9716	1,076608	1,078093
3,4739	1,008064	1,009455	33,4566	1,092354	1,093862
5,1255	1,012521	1,013918	43,2590	1,121511	1,123059
6,6156	1,016612	1,018014	51,3270	1,145337	1,146917
8,3323	1,021362	1,022771	100	1,321300	1,323124
10,3175	1,026864	1,028281			

(VARGA, Dissert. [Budapest 1911], S. 19.)

60, 198; *C.* **1928** II, 1646; von wäßr. Lösungen binärer Gemische mit Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Bariumchlorid sowie mit Kaliumjodid: HE., HIE. Viscosität einer 1 n-wäßr. Lösung bei 25° und 70°: HE., HIE.; von konz. Lösungen in Wasser bei verschiedenen Temperaturen: TAIMNI, *J. phys. Chem.* **33**, 61, 66; von wäßr. Lösungen von binären Gemischen mit Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Strontium- und Bariumchlorid sowie mit Kaliumjodid: HE., HIE. Diffusion durch Kollodiummembranen in wäßr. Lösung: FUJITA, *Bio. Z.* **170**, 24; COLLANDER, *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Nr. 6, S. 12, 26; *C.* **1926** II, 720; WEECH, MICHAELIS, *J. gen. Physiol.* **12**, 67; *C.* **1929** I, 212. Geschwindigkeit der Dialyse aus wäßr. Lösung durch eine Pergamentmembran in Wasser: A. BETHE, H. BETHE, TERADA, *Ph. Ch.* **112**, 254; Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration hierauf: MOMMSEN, *Ph. Ch.* **118**, 350.

Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22°: ZAHN, *R.* **45**, 786; einer 0,5 n-wäßr. Lösung bei 20°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Nr. 9, S. 10; von alkoholisch-wäßrigen Lösungen bei 18°: SEITH, *Ph. Ch.* **117**, 267. — Adsorption aus wäßr. Lösung an wasserhaltige Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Fuller-

erde: Grettie, Williams, *Am. Soc.* **50**, 671; an Kohle: Richardson, Robertson, *Soc.* **127**, 555; Przylecki, Niedzwiedzka, Majewski, *Biochem. J.* **21**, 1031, 1032; Watzadse, *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 647; *C.* **1929** II, 2053. Einfluß der Acidität auf die Adsorption aus wäßr. Lösung an Kohle: Pewsner, *Ph. Ch.* **133**, 123. Über Adsorption durch Urease in wäßr. Lösung vgl. Fearon, *Biochem. J.* **17**, 808. Über den Einfluß auf die Quellung der Gelatine in Wasser vgl. v. Moraczewski, Hamerski, *Bio. Z.* **208**, 322. Einfluß auf die Festigkeit von Gallerten: Michaud, *C. r.* **175**, 1198. Verdünnungswärme wäßr. Lösungen: Perman, Lovett, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 15; *C.* **1926** II, 716; Fricke, *Z. El. Ch.* **33**, 447; Naudé, *Ph. Ch.* **135**, 219. — Schlierenbildung in Gemischen mit anorganischen Salzen in wäßr. Lösung: Emich, *M.* **53/54**, 354.

Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen bei 20—22°: Fürth, *Ann. Phys.* [4] **70**, 69; Walden, Werner, *Ph. Ch.* **129**, 407; Kniepkamp, *Z. Phys.* **51**, 105; *C.* **1928** II, 2533; bei Temperaturen zwischen —5° und 63°: Kockel, *Ann. Phys.* [4] **77**, 437. Zeitliche Änderung der Dielektr.-Konst. in wäßr. Lösung: W., W., *Ph. Ch.* **129**, 409. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen —5° und +63°: Ko., *Ann. Phys.* [4] **77**, 438; *C.* **1925** II, 2199; von Harnstoff enthaltenden wäßrigen Ammoniak-Lösungen bei 25°: Burke, *Am. Soc.* **42**, 2503; von wäßr. Natriumchlorid-Harnstoff-Lösungen bei 33,4°: Gille, Spangenberg, *Z. Kr.* **65**, 212; von Harnstoff-Kaliumcyanat-Gemischen in wäßr. Lösung: Kailan, *Ph. Ch.* **95**, 223; von alkoh. Harnstoff-Lösungen bei Gegenwart aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren und Oxycarbonsäuren bei 25°: Hölzl, *M.* **47**, 143, 575, 585, 597, 761. Über die Stärke als Base und das Salzbildungsvermögen (gemessen an Hand potentiometrischer Titrationskurven von Harnstoff in Eisessig mit Salzsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure) vgl. Hall, Conant, *Am. Soc.* **49**, 3053, 3060; H., Werner, *Am. Soc.* **50**, 2370. Potentiometrische Titrationskurve in wäßr. Lösung: Eckweiler, Noyes, Falk, *J. gen. Physiol.* **3** [1921], 294. Elektrolytische Dissoziationskonstante als Base k bei 17°: $0{,}98 \times 10^{-14}$ (Kolthoff, *R.* **41**, 137; vgl. a. Sabalitschka, Kubisch, *Z. anorg. Ch.* **134**, 81, 85). Potentialsprung an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßrigen, Kaliumchlorid enthaltenden Harnstoff-Lösungen: Frumkin, *Ph. Ch.* **111**, 197. Im elektrischen Feld wandert Harnstoff in wäßr. Lösung zur Kathode; Messung der hierbei eintretenden zeitlichen Potentialänderungen der Elektroden: Blüh, *Bio. Z.* **180**, 422; *Phys. Z.* **28**, 20; *C.* **1927** I, 1934. Einfluß auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen eines Arsentrisulfidsols: Mukherjee, Rai-Choudhury, Rao, *J. indian chem. Soc.* **5**, 699; *C.* **1929** II, 1140. Über die Auslösung von Elektronen aus Harnstoff durch Röntgenstrahlen vgl. Fricke, Glasser, *Z. Phys.* **29**, 374; *Pr. nation. Acad. USA.* **10**, 443; *C.* **1925** I, 611.

Harnstoff beschleunigt die Zersetzung von salpetriger Säure (Mukerji, Dhar, *Z. El. Ch.* **31**, 257). Verzögernder Einfluß auf die Zersetzung von Ammoniumnitrat durch Holzmehl oder Stärke bei 100°: Findlay, Rosebourne, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 58 T; *C.* **1922** I, 1268.

Chemisches Verhalten.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcyanat in wäßr. Lösung (H **3**, 47) wird durch Radiumstrahlung oder Quarzquecksilberlicht nicht merklich beeinflußt (Kailan, *Ph. Ch.* **95**, 221; *M.* **41**, 307). Die thermische Zersetzung von Harnstoff oberhalb des Schmelzpunkts (H **3**, 46) kann durch Ammoniak verhindert bzw. verringert werden, wobei bei höheren Temperaturen höhere Ammoniakdrucke angewendet werden müssen (Matignon, Fréjacques, *A. ch.* [9] **17**, 302). Liefert bei der Elektrolyse (in wäßr. Lösung?) Oxamid und andere Produkte (Schaum, *B.* **56**, 2461). Die wäßr. Lösung wird durch Luftsauerstoff im Sonnenlicht oxydiert (Palit, Dhar, *J. phys. Chem.* **32**, 1265). Oxydation von Harnstoff durch Luftsauerstoff in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Schwermetallhydroxyden und anderen Substanzen: P., Dh., *J. phys. Chem.* **32**, 1671, 1673, 1679. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure bei 98—107°: Kerp, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 565, 568; *C.* **1927** I, 1902. Beim Erwärmen von Harnstoff mit Natriumperoxyd erfolgt lebhafte Verpuffung, beim Erwärmen mit Natriumperoxyd im Gemisch mit der doppelten Menge Calciumoxyd entsteht sehr viel Nitrat (K. A. Hofmann, Mitarb., *B.* **59**, 209). Die Stickstoffabspaltung bei Einw. von salpetriger Säure bei 16—20° verläuft in Gegenwart von 20%iger Essigsäure nur langsam, in Gegenwart von Essigsäure + verd. Schwefelsäure dagegen schnell (Hynd, Macfarlane, *Biochem. J.* **20**, 1265). Die Reaktion mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Essigsäure verläuft bei 10—12° unvollständig, bei 18—20° quantitativ (Plimmer, *Soc.* **127**, 2655). Die Reaktion zwischen Harnstoff und alkal. Natriumhypobromit-Lösung unter Bildung von Stickstoff, Kohlendioxyd, Natriumbromid und Wasser (vgl. H **3**, 47, 53; E I **3**, 25) verläuft nicht absolut quantitativ, was hauptsächlich auf Bildung von Natriumcyanat zurückgeführt werden muß (Fenton, *Soc.* **33** [1878], 302; Foster, *Soc.* **35** [1879], 122; Lescoeur, *J. Pharm. Chim.* [7] **20**, 377; *C.* **1920** II, 681; Werner, *Soc.* **121**, 2319; Donald, *Soc.* **127**, 2255; vgl. dagegen Margosches, Rose, *Bio. Z.* **137**, 550). Die entstehende Cyanatmenge ist vom Verhältnis der Konzentrationen von Hypobromit und Alkalilauge abhängig (Do.). Quantitative Verfolgung der Reaktion

durch Bestimmung des entwickelten Stickstoffs, des entstandenen Carbonats und des nicht verbrauchten aktiven Broms: LES., *J. Pharm. Chim.* [7] **20**, 305, 343, 374; *C.* **1920** II, 361, 681. Das bei Einw. von alkal. Hypobromit oder Hypochlorit auf Harnstoff entstehende Gas enthält außer Stickstoff auch wenig Kohlenoxyd (KROGH, *H.* **84** [1913], 390; HURTLEY, *Biochem. J.* **15**, 12). Bei Einw. von neutraler Hypobromit-Lösung wird kein Stickstoff entwickelt (WERNER, *Soc.* **121**, 2324). Verhalten von Harnstoff gegen alkal. Hypobromit-Lösung in Gegenwart von Glucose: W.

Harnstoff liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Kohlendioxyd (VAN DER HAAR, *R.* **48**, 1172). Verdünnte wäßrige Harnstoff-Lösungen erleiden beim Altern geringe Hydrolyse (nachgewiesen durch die zeitliche Änderung der Dielektr.-Konst. in wäßr. Lösung) (WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* **129**, 410). Wird auch beim Erhitzen in wäßr. Lösung auf 100° nicht unerheblich unter Bildung von Ammoniak zersetzt (PIN, YIN, YI, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30** [1920], 180, 181). Über die Zersetzung von Harnstoff beim Erhitzen in wäßr. Lösung vgl. auch JANET, *Ber. Physiol.* **16**, 501; *C.* **1923** III, 201; WELTMANN, GOTZMANN, *Z. exp. Med.* **47** [1925], 374; vgl. dagegen MATIGNON, FRÉJACQUES, *A. ch.* [9] **17**, 298. Geschwindigkeit der Zersetzung von Lösungen in Essigsäure, Salpetersäure und Salzsäure mit und ohne Zusatz von Ammoniumnitrat und Ammoniumchlorid: WERNER, *Soc.* **117**, 1079. Harnstoff nimmt in Kältemischung 1 Mol Ammoniak auf, das bei —4,2° wieder abgegeben wird (EPHRAIM, RITTER, *Helv.* **11**, 861). Liefert bei der Einw. von flüssigem Ammoniak im Rohr bei 250° geringe Mengen Guanidin (BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 89). Das Nitrat liefert beim Eintragen in konz. Schwefelsäure unter Kühlung und nachfolgenden Aufbewahren des Reaktionsprodukts bei Zimmertemperatur Nitramid (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1796).

Beim Erwärmen des Nitrats mit absol. Alkohol und Natriumnitrit auf 60—70° entsteht Urethan (GUERCI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **4**, 60; *C.* **1922** I, 1104). Bei Einw. von Formaldehyd in wäßr. Lösung erhält man je nach den Bedingungen Methylolharnstoff, Dimethylolharnstoff oder trimeren Methylolmethylenharnstoff (?) (S. 49) (SCHEIBLER, TROSTLER, SCHOLZ, *Z. ang. Ch.* **41**, 1307). Über höhermolekulare Kondensationsprodukte des Harnstoffs mit Formaldehyd vgl. auch VAN LAER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **28**, 385; *C.* **1923** I, 901; POLLACK, RIPPER, *Ch. Z.* **48**, 569, 582; SCHEI., TR., SCHO., *Z. ang. Ch.* **41**, 1308 und die unter Verwendung (S. 43) zitierte Literatur. Harnstoff reagiert mit 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol Acetessigester in der Hitze in An- oder Abwesenheit von Alkohol unter Bildung von 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und vorwiegend 2-Oxo-4-methyl-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester; in der Kälte entsteht jedoch hauptsächlich Benzaldiharnstoff (HINKEL, HEY, *R.* **48**, 1281; vgl. a. H **25**, 233). Liefert mit Arabinose in sehr verdünnter Salzsäure l-Arabinoseureid (HELFERICH, KOSCHE, *B.* **59**, 72). Über Reaktionen mit Glucose, Mannose, Fructose und Maltose (nachgewiesen durch Drehungsänderung des Zuckers) vgl. NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **174**, 468; HYND, *Biochem. J* **20**, 195; RIPP, *Z. Verein dtsch. Zuckerind.* **76**, 643; *C.* **1926** II, 2698. Einw. auf den Neuberg-Ester, den Robison-Ester nnd Glucose-monophosphorsäure (aus Saccharosephosphorsäure): N., K., *Bio. Z.* **182**, 278. Über die Einw. von Harnstoff auf Chloranil-Suspensionen bei 37° (nachgewiesen durch Leitfähigkeitsmessungen) vgl. HILPERT, *Bio. Z.* **166**, 85.

Harnstoff gibt bei ca. 15 Min. langem Kochen mit der äquivalenten Menge Oxalsäure Ammoniumtetraoxalat und Diharnstoff-oxalat (S. 48), nach 2-stdg. Kochen neutrales Ammoniumoxalat (BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106**, 154). Das beim Erhitzen mit Cyanessigester nach FRERICHS, HARTWIG (*J. pr.* [2] **72** [1905], 489) entstehende Produkt ist nicht das Ammoniumsalz des Äthylesters des N.N'-[Carboxy-äthenyl]-harnstoffs (H **25**, 210), sondern das Ammoniumsalz des Cyanmalonsäureäthylester-amids (FRERICHS, *Ch. Z.* **37**, 74; vgl. PARST, *Ar.* **1929**, 325). Zur Bildung von Barbitursäure beim Erwärmen von Harnstoff mit Malonsäure in Eisessig bei Gegenwart von Acetanhydrid (H **3**, 49) vgl. auch BILTZ, WITTECK, *B.* **54**, 1036. Beim Erhitzen mit Semicarbazid auf 140° entsteht 3.5-Endoxy-1.2.4-triazol

```
N------N
‖      ‖
C<─O─>C
  <NH>
```

(GUHA, SEN, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 50; *C.* **1927** II, 432).

Beim Erhitzen mit Thiosemicarbazid erhält man außerdem noch geringe Mengen 5-Mercapto-1.2.4-triazolon-(3) (isoliert als Bis-[5-oxo-1.2.4-triazolinyl-(3)]-disulfid) (G., S.). Mit 4-Phenylthiosemicarbazid bei 130—135° entstehen 4-Phenyl-5-oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin, 4-Phenyl-5-phenylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin, 5-Oxo-2-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin und 3.5-Endoxy-1.2.4-triazol (G., S.). Analog dieser Reaktion verlaufen auch die Umsetzungen mit 4-p-Tolyl-thiosemicarbazid und 4-[2.4-Dimethyl-phenyl]-thiosemicarbazid (G., S.). Liefert beim Erhitzen mit Carbohydrazid auf 120° 3.6-Dioxo-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin; reagiert analog mit Thiocarbohydrazid (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1217). Liefert bei längerer Einw. von Nitrobiuret in wäßr. Lösung, zuletzt in der Siedehitze, Cyanursäure (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1805). Beim Schmelzen mit β.β.β-Trichlor-milchsäure oder ihrem Amid entsteht Harnsäure (BEHREND, *A.* **441**, 216; vgl. HORBACZEWSKI, *M.* **8** [1887], 202, 584). Bei der Einw. von Äpfelsäure auf ein Gemisch aus Harnstoff und rauchender Schwefelsäure

(15% SO_3-Gehalt) entsteht Uracil (DAVIDSON, BAUDISCH, *Am. Soc.* **48**, 2382). Bei Einw. von 2 Mol Natrium-formylessigsäureäthylester und konz. Salzsäure erhält man α-Ureido-methylen-glutaconsäure-diäthylester (?) (DAVIDSON, BAU., *Am. Soc.* **48**, 2380 Anm. 10). Liefert mit Acetessigester und wenig Ammoniak bei mehrtägigem Aufbewahren in alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur β-Amino-β-ureido-buttersäure-äthylester (HINKEL, HEY, *R.* **48**, 1284). Reaktion mit Acetessigester und Benzaldehyd s. S. 40. Gibt beim Erhitzen mit Mesoxalsäuremonohydrat in Abwesenheit von Feuchtigkeit auf 110° Ammonium-oxalurat, wenig Ammoniumoxalat, Wasser, Ammoniak, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; in Gegenwart von wenig Wasser bei 110—115° entstehen geringe Mengen Allantoin (BILTZ, SCHIEMANN, *J. pr.* [2] **113**, 102).

Beim Erhitzen mit Methylamin-hydrochlorid auf 160—170° entsteht N.N'-Dimethyl-harnstoff (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1817; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69). Reagiert analog mit weiteren primären aliphatischen Aminen (DAVIS, BL.; DAVIS). Beim Kochen mit Anilin oder Anilin-hydrochlorid in Wasser entstehen Phenylharnstoff und Carb-anilid (DAVIS, BL.; DAVIS). Diese beiden Reaktionsprodukte entstehen auch beim Erhitzen von Harnstoff mit Anilin in Abwesenheit von Lösungsmitteln auf 160° (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2600; DAVIS; vgl. FLEISCHER, *B.* **9** [1876], 995; BAEYER, *A.* **131**, [1864], 252). Beim Erhitzen mit o-Toluidin, p-Toluidin, α-Naphthylamin und β-Naphthylamin entstehen die betreffenden N.N'-Diaryl-harnstoffe (DAVIS, U.; DAVIS). Zur Bildung von Phenylharn-stoff beim Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 110° vgl. ROY, RÂY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 340; *C.* **1928** I, 489. Bei tagelangem Kochen mit 3-Nitro-anilin in stark verdünnter Salzsäure erhält man geringe Mengen 3.3'-Dinitro-carbanilid (LOH, DEHN, *Am. Soc.* **48**, 2958). Beim Erhitzen mit p-Phenetidin in Gegenwart von Phosphor-pentoxyd auf 120° erhält man [4-Äthoxy-phenyl]-harnstoff und N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-harnstoff (R., R.). Bei mehrstündigem Kochen mit Methylanilin-hydrochlorid in Wasser erhält man geringe Mengen N-Methyl-N-phenyl-harnstoff (D., BL.). Beim Erhitzen mit Methylisocyanat im Rohr auf ca. 100° entsteht ω-Methyl-biuret (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1918). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad ω-Phenyl-biuret und geringe Mengen N.N'-Diphenyl-harnstoff; beim Erhitzen auf 120° erhält man Ammoniak, Biuret, Phenylharnstoff, N.N'-Diphenyl-harnstoff, Cyanursäure und Phenylisocyanursäure, bei 140° entsteht als Hauptprodukt N.N'-Diphenyl-harnstoff (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2221). Beim Erhitzen mit 2-Amino-3-methoxy-benzaldehyd im Rohr auf 120—125° entsteht 8-Methoxy-chinazolon-(2) (Syst. Nr. 3635); beim Erhitzen auf 150° erhält man eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung $C_9H_{12}O_4N_4$ vom Schmelzpunkt 196° (TROEGER, BOHNEKAMP, *J. pr.* [2] **117**, 179). Beim Erhitzen mit N-Benzoyl-anthranil-säure auf 140—150° erhält man 2-Phenyl-chinazolon-(4) (Syst. Nr. 3572) (HELLER, *J. pr.* [2] **111**, 19). Liefert beim Erhitzen mit 5-Oxymethyl-furfurol auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Kohlendioxyd 5-Oxymethyl-furfuryliden-diharnstoff (KARASHIMA, *H.* **184**, 268).

Biochemisches Verhalten und physiologische Wirkung.

Das harnstoffspaltende Enzym Urease (H **3**, 51; E I **3**, 24; Zusammenstellung der älteren Literatur bei LÖVGREN, *Bio. Z.* **119** [1921], 286) findet sich in vielen höheren Pflanzen (besonders reichlich in Leguminosen-Samen), Pilzen und Bakterien (vgl. die Literatur-hinweise in C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl. Bd. I [Den Haag 1936], S. 596, 608). Zum Vorkommen bei höheren Tieren, insbesondere Wirbeltieren vgl. C. OPP., Die Fermente, Suppl. Bd. I, S. 609; Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergänzungswerk Bd. I [Jena 1933], S. 462; Ergw. Bd. III [Jena 1936], S. 574, 601; H. HOLTER, K. LINDERSTRØM-LANG in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 94. SUMNER (*J. biol. Chem.* **69**, 435) gelang es, aus dem Mehl der Jackbohne (Canavalia ensiformis) ein krystallisiertes Protein von maximaler Ureaseaktivität zu isolieren, das er als reine Urease betrachtet. Zur Frage der Identität des SUMNERschen Proteins mit substanzieller Urease vgl. die Ausführungen und Literatur-hinweise in C. OPP., Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergänzungs-werk Bd. I [Jena 1933], S. 407, 463; Die Fermente, Suppl. Bd. I, S. 407. Über die Darstellung von krystallisierter Urease vgl. E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 1987. Weitere Angaben und Literaturhinweise über Urease (Aktivierung, Hemmung bzw. Inaktivierung der Wirkung, Resorption usw.) finden sich in C. OPP., Hand-buch der Biochemie, 2. Aufl., Ergw. Bd. I, S. 417, 676; Ergw. Bd. II [1934], S. 98, 502; TH. BERSIN in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 141, 156—179, 586; NORTHROP, ebenda, S. 651. Nach FEARON (*Biochem. J.* **17**, 84, 801, 803, 808) verläuft der ureatische Abbau des Harnstoffs zu Ammoniak und Kohlendioxyd über Cyansäure; YAMASAKI (*Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **9** [1920], 97), SUMNER, HAND (*Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **27** [1929/30], 292), S., H., HOLLOWAY (*J. biol. Chem.* **91** [1931], 333) haben

aber mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, daß Ammoniumcarbamat das Zwischenprodukt des Harnstoffabbaus ist (vgl. auch S., *J. biol. Chem.* **68**, 101). Nach MACK, VILLARS (*Am. Soc.* **45**, 508) entstehen bei der Hydrolyse von Harnstoff in Gegenwart von Urease Ammoniumcarbamat, das sich rasch in Ammoniumcarbonat umwandelt, und Ammoniumcyanat; Urease katalysiert nur die Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcarbamat. Über Adsorption von Harnstoff an Urease vgl. FEARON, *Biochem. J.* **17**, 808.

Über den Abbau von Harnstoff durch Bakterien bzw. die von ihnen erzeugten Fermente vgl. E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. XII, Teil 1 [Berlin-Wien 1925], S. 67, 533, 675; Teil 2 [1939], S. 865; C. STAPP in F. HONCAMP, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. I [Berlin 1931], S. 550; COWIE, *J. agric. Sci.* **10** [1920], 169; TAKAKATA, *Bio. Z.* **140**, 168; LITTAUER, *Z. Pflanzenernähr.* [A] **3**, 165; *C.* **1924** II, 877; SUPNIEWSKI, *C. r. Soc. Biol.* **89**, 1379; *C.* **1924** I, 1679; *Bio. Z.* **154**, 99; COUTURIER, PERRAUD, *C. r.* **180**, 1433; RUBENTSCHIK, *Bio. Z.* **175**, 483; IWANOW, SMIRNOWA, *Bio. Z.* **181**, 12. Einfluß von Kohlenhydraten auf den bakteriellen Abbau von Harnstoff: DAY, GIBBS, WESTLUND, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **25**, 578; *C.* **1929** II, 584; ISHIKAWA, *J. infect. Diseases* **43**, 67; *C.* **1929** II, 2901. Enzymatische Zersetzung durch Spinatbrei: CIAMICIAN, GALIZZI, *G.* **52** I, 7; durch ein Ferment aus den Wurzeln keimender Gerste: GROVER, CHIBNALL, *Biochem. J.* **21**, 865; durch Hunde-Nierenbrei: ARTOM, *Ber. Physiol.* **37**, 630; *C.* **1927** I, 1852; durch embryonales Nierengewebe in Gegenwart von Cyanat: HOLMES, WATCHORN, *Biochem. J.* **23**, 203. Durch Zusatz von Harnstoff und Cholin zu einem Gemisch von Muskel- und Leberbrei von Ratten wird der Kreatin- und Kreatiningehalt bedeutend erhöht (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **170**, 215, 225). In Gegenwart von Geflügelleber-Präparaten entsteht aus Harnstoff und Milchsäure unter aeroben Bedingungen Harnsäure (PUPILLI, *Arch. Fisiol.* **26** [1928], 426). Einfluß von Harnstoff auf die alkoholische Gärung: SANDBERG, *Bio. Z.* **128**, 76; auf die Milchsäuregärung: RICHET, LE BER, *C. r.* **175**, 1022. Einfluß auf das Wachstum verschiedener Bakterien: SUPNIEWSKI, *C. r. Soc. Biol.* **89**, 1379; *C.* **1924** I, 1679; DOLD, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* **91** I, 268, 350; *C.* **1924** I, 1679; **1924** II, 681; NICOLAS, LEBDUSKA, *C. r.* **186**, 1767. Gekochte Harnstoff-Lösungen hemmen das Wachstum und das Nitritbildungsvermögen von Staphylokokken und Colibakterien; die Wirkung ist wahrscheinlich auf teilweise Umwandlung in Ammoniumcyanat zurückzuführen (WELTMANN, GOTZMANN, *Z. exp. Med.* **47**, 374; *C.* **1926** I, 713). Aufnahme von Harnstoff durch Pilze: IWANOFF, *Bio. Z.* **150**, 115; SCHNÜCKE, *Bio. Z.* **153**, 376.

Zur Assimilation von Harnstoff durch höhere Pflanzen ohne Mithilfe von Bodenbakterien vgl. PIRSCHLE, *Bio. Z.* **212**, 466. Fördernder Einfluß auf Pflanzenkeimlinge: BOKORNY, *Bio. Z.* **132**, 200, 201, 205. Gaben von Harnstoff, die 1‰ überschreiten, wirken schädigend auf das Wachstum von weißem Senf (E. NICOLAS, G. NICOLAS, *C. r.* **180**, 1288).

Toxische Wirkung auf Hunde: LEITER, *C.* **1922** I, 589; auf Kaninchen: BECHER, *Zbl. inn. Med.* **45**, 229; *C.* **1924** II, 81. Zur Giftwirkung vgl. ferner E. MARK in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergänzungswerk Bd. II [Jena 1934], S. 617. Diuretische Wirkung: SIMICI, MARCOU, *C. r. Soc. Biol.* **98**, 455; *C.* **1928** II, 691; RAAB, *Münch. med. Wschr.* **75**, 2207; *C.* **1929** I, 1369; vgl. auch H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 505. Zur pharmakologischen Wirkung von Hexaharnstoffchrom-(3)-chlorid $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl_3$ vgl. KÜLZ, *Ar. Pth.* **110**, 345; *C.* **1926** II, 1977. Weitere ausführliche Angaben über die physiologische Wirkung des Harnstoffs s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1207; P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 541; vgl. ferner H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 254, 499, 505, 510, 521, 527, 540, 573. Zur Frage der Verwertung des Harnstoffs im Tierkörper (besonders von Wiederkäuern) vgl. VÖLTZ, *Bio. Z.* **102**, 151; V., DIETRICH, JANTZON, *Bio. Z.* **130**, 323; SALKOWSKI, *H.* **109**, 56, 276; Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, D. R. P. 325443, 325444; *C.* **1920** IV, 573; SCHEUNERT, KLEIN, STEUBER, *Bio. Z.* **133**, 137; HONCAMP, SCHNELLER, *Bio. Z.* **138**, 461; HANSEN, *Landw. Jb.* **57**, 141; *C.* **1922** III, 687; HONCAMP, *Z. ang. Ch.* **36**, 46; LAWROW, MOLTSCHANOWA, OCHOTNIKOWA, *Bio. Z.* **153**, 71. Über Eiweißsynthese aus Harnstoff im tierischen Organismus vgl. ferner W. CASPARI, E. STILLING in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], 721; A. SCHEUNERT in OPPENHEIMERS Handbuch, Ergänzungswerk Bd. II [1934], S. 458; K. FELIX in OPPENHEIMERS Handb., Ergänzungsw. Bd. III [Jena 1936], S. 574, 601. Über lactagoge Wirkung auf Kühe vgl. VÖLTZ, DIETRICH, JANTZON, *Bio. Z.* **130**, 323. Geht nach Injektion in Hühnereiern beim Brüten in Harnsäure über (TOMITA, TAKAHASHI, *H.* **184**, 274). Einfluß der Zufuhr von Harnstoff auf den Harnsäuregehalt des Harns von Gesunden und Nierenkranken: KÜRTI, *C.* **1926** II, 256. Harnstoffgehalt von Ziegenmilch nach intravenöser Harnstoffzuführung: DENIS, SISSON, ALDRICH, *J. biol. Chem.* **50**, 316. Einfluß auf den Ammoniakgehalt des Froschblutes: PRZYLECKI, *Arch. int.*

Physiol. **25**, 49; *C.* **1926** II, 454; auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Blutes des Hundes bei intravenöser Injektion: HANZLIK, EDS, TAINTER, *Arch. internal Med.* **36**, 447, 467; *C.* **1926** II, 782.

Verwendung.

Über die Verwendung als Düngemittel vgl. F. HONCAMP, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. I [Berlin 1931]; NIKLAS, VILSMEIER, HOCK, Literatursammlung aus dem Gesamtgebiet der Agrikulturchemie, Bd. IV; Düngung und Düngemittel [Leipzig 1938], S. 483. Über die Verwendung zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere zur Herstellung von plastischen Kondensationsprodukten auf der Basis Harnstoff + Formaldehyd vgl. J. SCHEIBER, K. SÄNDIG, Die künstlichen Harze [Stuttgart 1929]; F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. **6** [Berlin-Wien 1930], S. 110; C. ELLIS, The chemistry of synthetic resins [New York 1935]; R. HOUWINK, Chemie und Technologie der Kunststoffe [Leipzig 1939]; O. KAUSCH, Handbuch der künstlichen plastischen Massen, 2. Aufl. [München-Berlin 1939]; K. H. MEYER, Die hochpolymeren Verbindungen [Leipzig 1940]; K. BRANDENBURGER, Herstellung und Verarbeitung von Kunstharzpreßmassen, 2. Aufl. [München-Berlin 1938], S. 42. Verwendung als „Einstellmittel" für basische Farbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 347359; *C.* **1922** II, 480; *Frdl.* **14**, 1127. Pharmakologische Verwendung von „Afenil" (S. 45): H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 520, 573, 647; von „Strontiuran" (Harnstoff-Strontiumchlorid-Verbindung): H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die exp. Pharm., S. 647; vgl. WEISS, *Z. ang. Ch.* **40**, 403.

Analytisches.

Literatur: E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. IV, Teil 3 [Berlin-Wien 1924], S. 639; Teil 4 [1927], S. 737, 1355; Teil 9 [1925], S. 838. — F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 151, 701, 777, 840, 874, 912. — G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 3. Tl. [Wien 1933], S. 202, 206. — Vgl. ferner W. SUTTHOFF in J. KÖNIG, Die Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe, 5. Aufl. [Berlin 1923], S. 264.

Abtrennung von Ammoniumcarbonat bzw. -carbamat in wäßr. Lösung durch Extraktion mit Butylalkohol unter vermindertem Druck bei 60°: KAY, *Biochem. J.* **17**, 279; durch Abdampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad, wobei Harnstoff zurückbleibt: MATIGNON, FRÉJACQUES, *A. ch.* [9] **17**, 298. Trennung und Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile im Harn, Blut und serösen Flüssigkeiten durch fraktionierte Sublimatfällung: FREUND, FELLNER, *H.* **36** [1902], 401; LUSTIG, SPEISER, *Bio. Z.* **206**, 348; L., FÜRST, *Bio. Z.* **215**, 287.

Nachweis. Die Schiffsche Reaktion (*B.* **10** [1877], 774; *G.* **7** [1877], 349) mit Furfurol verläuft nur in Gegenwart von Aceton (GANASSINI, *Boll. chim.-farm.* **59**, 3; *C.* **1920** II, 681). Nachweis im Harn und im Serum durch die gelbgrüne Farbreaktion mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Ehrlichs Reagens) in saurer Lösung: BARRENSCHEEN, WELTMANN, *Bio. Z.* **131**, 591; W., B., *Klin. Wschr.* **1**, 1100; *C.* **1922** IV, 352; B., *Bio. Z.* **140**, 432. Farbreaktion mit Benzochinon: COOPER, NICHOLAS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 60; *C.* **1927** I, 2203. Harnstoff gibt mit Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Ammoniumpersulfat in alkal. Lösung eine rote Färbung (PITTARELLI, *Arch. Farmacol. sperim.* **45**, 174; *C.* **1928** II, 2387). Qualitativer Nachweis von Harnstoff durch Urease aus Sojabohnen auf Grund der Abspaltung von Ammoniak: POOL, *Pharm. Weekb.* **57**, 178; *C.* **1920** II, 631; PINCUSSEN, *Bio. Z.* **132**, 242; BUCHANAN, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 640; *C.* **1923** IV, 315. Ein weiterer empfindlicher Nachweis besteht in der teilweisen Oxydation von Harnstoff mit Hilfe von Natriumhypobromit zu Hydrazin (vgl. H **3**, 47), das durch Reduktion von Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber festgestellt wird (PISANI, *Ann. Chim. applic.* **18**, 555; *C.* **1929** I, 1972). — Mikrochemischer Nachweis als Nitrat, Oxalat oder Chloropalladit: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 427. — Zum histochemischen Nachweis vgl. PIRAS, *Arch. Fisiol.* **21**, 167; *C.* **1924** I, 2192; LAVES, *Wien. klin. Wschr.* **41**, 1403; *C.* **1928** II, 2493.

Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 459.

Bestimmung. a) Interferometrische Bestimmung. Bestimmung von Harnstoff in verdünnten wäßrigen Lösungen auf interferometrischem Wege: BARTH, *Z. wiss. Phot.* **24**, 161; *C.* **1926** II, 1163. b) Colorimetrische Bestimmung des Harnstoffs im Blut mit Hilfe der Farbreaktion mit Furfurol und einer Mischung von rauchender Salzsäure und Zinn(II)-chlorid: NAKASHIMA, MARUOKA, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **143**, 319; *C.* **1924** I, 2191.

c) Mit Hilfe von Fällungsreagenzien. Bestimmung im Harn durch Titration mit Quecksilbernitrat-Lösung (H **3**, 54) bei Gegenwart von überschüssigem Calciumcarbonat: GLASSMANN, *H.* **160**, 79; vgl. G., *H.* **162**, 148. Titration von Harnstoff im Harn, Speichel und Blut mit Quecksilber(II)-chlorid: FRIEDLÄNDER, *Münch. med. Wschr.* **68**, 1226; *C.* **1921** IV, 1199;

CALVIN, ISAACS, *C.* **1926** I, 1593; HENCH, ALDRICH, *Arch. internal Med.* **38**, 474; *C.* **1927** II, 306; WHITE, RICKER, *J. am. med. Assoc.* **92**, 1324; *C.* **1929** II, 614. Zur Bestimmung als Oxalat (H 3, 54) vgl. JOHNSON, *J. ind. Eng. Chem.* **13**, 535; *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 126 T; *C.* **1921** IV, 695, 1210; MOOR, *Bio. Z.* **143**, 424; SABALITSCHKA, KUBISCH, *Z. Pflanzenernähr.* [A] **3**, 406; *C.* **1925** I, 1438.

Zur gravimetrischen Bestimmung von Harnstoff als N.N'-Dixanthyl-harnstoff in Körperflüssigkeiten, Geweben und Düngemitteln durch Fällung mit Xanthydrol nach FOSSE (*A. ch.* [9] **6** [1916], 77) vgl. FRENKEL, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **2**, 236; *C.* **1920** IV, 637; WERNER, FEARON, *Soc.* **117**, 1360; GRAMMONT, *Bl.* [4] **33**, 125; KIECH, LUCK, *J. biol. Chem.* **77**, 724. Beispiele für mikroanalytische Ausführungsformen dieser Methode zur Bestimmung in Körperflüssigkeiten: NICLOUX, WELTER, *C. r. Soc. Biol.* **86**, 161; *C.* **1922** IV, 739; *C. r. Soc. Biol.* **87**, 584; *C.* **1922** IV, 1125; GUILLEMET, GOLAZ, *C. r. Soc. Biol.* **101**, 727; *C.* **1929** II, 2918. — Oxydometrische Bestimmung des N.N'-Dixanthyl-harnstoffs mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure: LUCK, *J. biol. Chem.* **79**, 211; mit Dichromat-Schwefelsäure: CORDEBARD, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 462; *C.* **1928** II, 1467; ALLEN, LUCK, *J. biol. Chem.* **82**, 694. — Mikrokjeldahl-Methode zur Bestimmung von Harnstoff mit Hilfe von Xanthydrol: BOIVIN, *Bl. Soc. Chim. biol.* **8**, 456; **10**, 684; *C.* **1926** II, 2619; **1928** II, 926; *J. Pharm. Chim.* [8] **4**, 448; *C.* **1927** I, 635. Colorimetrische Bestimmung durch Auflösen des N.N'-Dixanthyl-harnstoffs in 50%iger Schwefelsäure und Vergleichen der so erhaltenen gelben Lösung mit einer Standard-Lösung aus reinem Harnstoff: BEATTIE, *Biochem. J.* **22**, 711. Nephelometrische Harnstoff-Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten mit Hilfe von Xanthydrol: AUGUSTE, *C. r. Soc. Biol.* **89**, 991; *C.* **1924** I, 692. — Bei der Harnstoffbestimmung im Urin wirken Antipyrin und die Schlafmittel der Barbitursäure-Reihe störend (FABRE, *Bl.* [4] **33**, 803; *J. Pharm. Chim.* [7] **26**, 372; *C.* **1923** II, 556; *Bl. Soc. Chim. biol.* **5**, 125; *C.* **1924** I, 2725). Über weitere Fehlerquellen, die bei der Harnstoffbestimmung im Blut nach der Xanthydrol-Methode zu beachten sind, vgl. MESTREZAT, JANET, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 920; *C.* **1920** IV, 217; POLONOVSKI, AUGUSTE, *C. r. Soc. Biol.* **86**, 1027; *C.* **1922** IV, 302; KAHANE, *Bl.* [4] **41**, 110.

d) Durch hydrolytische Spaltung. Über Modifikationen der Methoden von MÖRNER, SJÖQUIST und FOLIN (H 3, 52) vgl. TODD, *Biochem. J.* **14**, 252; LAUBENDER, *Bio. Z.* **186**, 160; HOPF, *Bio. Z.* **195**, 207. Bestimmung sehr geringer Mengen durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure und colorimetrische Ermittlung des entstandenen Ammoniaks mit Neßlers Reagens: WEARN, RICHARDS, *J. biol. Chem.* **66**, 275; LEIBOFF, KAHN, *J. biol. Chem.* **83**, 347; durch Hydrolyse mit Salzsäure und acidimetrische Bestimmung des Ammoniaks: TAYLOR, *Am. Soc.* **50**, 3264; vgl. ferner CLARK, COLLIP, *J. biol. Chem.* **67**, 623.

Die modifizierten Urease-Methoden beruhen auf der Bestimmung des bei der Spaltung entstehenden Ammoniaks oder Kohlendioxyds, wobei Ammoniak nach dem üblichen titrimetrischen Verfahren oder auf colorimetrischem Wege, Kohlendioxyd gasvolumetrisch bestimmt werden kann. Ausführungsformen zur Harnstoffbestimmung mit Hilfe von Urease und vorwiegend titrimetrischer Bestimmung des Ammoniaks in Düngemitteln: BUCHANAN, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 640; *C.* **1923** IV, 315; FOX, GELDARD, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 743; *C.* **1923** IV, 915; in Blut und Harn: MAESTRE, *An. Soc. españ.* **14** [1916], 29; WATSON, WHITE, *J. biol. Chem.* **45**, 465; LEVY-SIMPSON, CARROL, *Biochem. J.* **17**, 391; WISHART, *Biochem. J.* **17**, 403; REVOLTELLA, *Bio. Z.* **144**, 239, 244; MORIMOTO, *Ber. Physiol.* **13**, 266; *C.* **1922** IV, 531; HORWATH, *J. Labor. clin. Med.* **9**, 722; *C.* **1925** I, 1642; in Blut: JOHNSON, *J. Labor. clin. Med.* **9**, 860; *C.* **1925** I, 2715; ADDIS, *J. Labor. clin. Med.* **10**, 402; *C.* **1925** II, 2015; **1926** I, 1867; KOCH, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 777; *C.* **1926** II, 623. Beispiele für als Mikromethode empfohlene Ausführungsformen der Bestimmung im Blut: BAHLMANN, *Nederl. Tijdsch. Geneesk.* **64** I, 473; *C.* **1920** IV, 3; REHBERG, *Biochem. J.* **19**, 278; PATTERSON, *Biochem. J.* **19**, 602; POHORECKA-LELESZ, *Bl. Soc. Chim. biol.* **8**, 179; *C.* **1926** I, 3418; GØTHGEN, *Hospitalstid.* **68**, 313; *C.* **1926** II, 1083; FOX, *Biochem. J.* **22**, 545, 546; im Harn, neben Ammoniak: MURRAY, *Biochem. J.* **19**, 295. Ausführungsformen der Bestimmung des durch Ureasespaltung erhaltenen Ammoniaks mit Hilfe von Neßlers Reagens: A. THIEL, Absolutkolorimetrie [Berlin 1939], S. 151, 153; B. LANGE, Kolorimetrische Analyse [Berlin 1941], S. 381; ROMAN, *C.* **1921** IV, 95; KLEINER, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **19**, 195; *C.* **1922** IV, 923; KARR, *J. Labor. clin. Med.* **9**, 332; *C.* **1924** II, 1836; GRUSKIN, *J. Labor. clin. Med.* **10**, 234; *C.* **1925** II, 1198; GRIFOLS Y ROIG, HELMHOLZ, *Dtsch. med. Wschr.* **50**, 1217; **51**, 146; *C.* **1924** II, 2413; **1925** II, 1549; ROE, IRISH, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 1087; *C.* **1926** II, 2097; KLISIECKI, *C. r. Soc. Biol.* **95**, 899; *C.* **1926** II, 3104; HINDMARSH, PRIESTLEY, *Biochem. J.* **18**, 252; im Harn: ELLINGHAUS, *H.* **150**, 211; im Blute: KLISIECKI, *Bio. Z.* **176**, 493; vgl. a. WEATHERS, SWEANY, *J. Labor. clin. Med.* **8**, 753; *C.* **1924** I, 2292. Über eine weitere colorimetrische Bestimmungsmethode des Ammoniaks, die auf der Farbreaktion mit Phenol und Hypochlorit beruht, vgl. MURRAY, *Biochem. J.* **19**, 295. Das bei der Spaltung mit Urease entstehende Ammoniak kann auch mikrochemisch durch Umsetzung mit Natriumhypobromit-Lauge und gasvolumetrische Bestimmung des entwickelten Stickstoffs (GAD-

ANDRESEN, *J. biol. Chem.* **51**, 373) oder jodometrische Bestimmung des Hypobromitverbrauchs (POHORECKA-LELESZ, *Bl. Soc. Chim. biol.* 7, 1085; *C.* **1926** I, 2613) ermittelt werden. Bestimmung durch colorimetrische Verfolgung der bei der Einw. von Urease auf gepufferte Harnstoff-Lösung eintretenden p_H-Verschiebung: HUNTER, DAUPHINEE, *Pr. roy. Soc.* [B] **97**, 210; *C.* **1925** I, 872; vgl. auch KAY, *Biochem. J.* **17**, 281. Einfluß von Thymol und Natriumfluorid auf die quantitative Bestimmung in Blut mit Hilfe von Urease: OSTERBERG, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **76**, 749; KILDUFFE, SPRINGER, *C.* **1929** I, 564. Zur Bestimmung des Harnstoffs in Körperflüssigkeiten durch Zersetzung mittels Urease und gasvolumetrische Bestimmung des entstandenen Kohlendioxyds vgl. PARTOS, *Bio. Z.* **103**, 292; ASZÓDI, *Bio. Z.* **128**, 391; **134**, 546; VAN SLYKE, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **22**, 486; *C.* **1926** II, 79; *J. biol. Chem.* **73**, 695; PIOVANO, *C.* **1929** II, 1189.

e) Durch Oxydation. Bestimmung durch Oxydation mit salpetriger Säure (H **3**, 54; E I **3**, 25): DOUBLET, LESCOEUR, *C. r. Soc. Biol.* **83** [1920], 1104; GLASMAN, GROSSMAN, *Vrač. Dělo* **1925**, 570; *C.* **1926** II, 1674; mit Millonschem Reagens (H **3**, 54; E I **3**, 25): FUNCKE, *H.* **114**, 72.

Der Bestimmung von Harnstoff durch Oxydation mit Hypobromitlauge gemäß der Gleichung $CO(NH_2)_2 + 6NaOH + 3Br_2 = 6NaBr + 5H_2O + CO_2 + N_2$ kann sowohl die entwickelte Stickstoff- oder Kohlendioxydmenge als auch der Verbrauch an Brom bzw. Hypobromit oder Alkalilauge zugrunde gelegt werden. Über die Deutung der Fehler der Hypobromit-Methode (H **3**, 53; E I **3**, 25) vgl. WERNER, *Soc.* **121**, 2318; JANET, *J. Pharm. Chim.* [7] **26**, 161; MARGOSCHES, ROSE, *Bio. Z.* **137**, 542; DONALD, *Soc.* **127**, 2255. Annähernd theoretische Resultate erhält man, wenn man nach der Behandlung mit Hypobromit-Lauge die Probe mit 20%iger Schwefelsäure versetzt, wodurch das entstandene Cyanat in Ammoniumsalz übergeführt wird, das einem erneuten Angriff durch Hypobromit-Lauge zugänglich ist (WERNER, *Soc.* **121**, 2319). Modifikationen der azotometrischen Bestimmung (H **3**, 53; E I **3**, 25) in Körperflüssigkeiten: SLOSSE, *C. r. Soc. Biol.* **82**, 1402; *C.* **1920** II, 427; STEHLE, *J. biol. Chem.* **45**, 226; **47**, 15; **51**, 89; MENAUL, *J. biol. Chem.* **51**, 88; TILLMANS, KRÜGER, *Z. ang. Ch.* **35**, 686; CLOGNE, *J. Pharm. Chim.* [7] **25**, 99; *C.* **1922** IV, 113; in geringen Mengen Blut: CONDORELLI, *C.* **1922** IV, 923; in Blut und Serum: CITRON, *Bio. Z.* **137**, 96; *Klin. Wschr.* **1**, 2578; *C.* **1923** II, 1075; im Harn: JANET, *J. Pharm. Chim.* [7] **26**, 161; *C.* **1923** II, 383; vgl. MESTREZAT, *Bl. Soc. Chim. biol.* **9**, 102; *C.* **1927** I, 2759; in Blut: FOWWEATHER, *J. Path. Bact.* **28**, 168; *C.* **1926** I, 185; in Harn und in Blut: VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **83**, 452; VAN ASSENRAAD, *Pharm. Tijdschr. Nederl.-Indië* **6**, 171; *C.* **1929** II, 919. Zur Bestimmung im Blut vgl. ferner KAHANE, *Bl.* [4] **41**, 110. Mikrobestimmung durch jodometrische Ermittlung des unverbrauchten Natriumhypobromits: POHORECKA-LELESZ, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 774, 781; *C.* **1925** I, 140; GOLSE, *Bl. Soc. Chim. biol.* **7**, 167; *C.* **1925** I, 2102. Bestimmung des Harnstoffs durch Ermittlung des bei der Zersetzung mit Natriumhypobromit-Lösung verbrauchten Alkalis: MARGOSCHES, ROSE, *Bio. Z.* **136**, 120. I. M. OPPELT SANS, R. OPPELT SANS (*Quim. Ind.* **1**, 228; *C.* **1925** I, 556) benutzen bei der Bestimmung von Harnstoff im Harn an Stelle von Hypobromit ein Gemisch aus Kaliumbromid und Chlorkalk.

Salze und additionelle Verbindungen.

Verbindungen mit Wasserstoffperoxyd und mit einfachen anorganischen Säuren.

Verbindung mit Wasserstoffperoxyd $CH_4ON_2 + H_2O_2$ (H 54; E I 25). Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 151. Verwendung als Analysenreagens: BOVER, *Chem. and Ind.* **44**, 1137; *C.* **1926** I, 1005. — Verbindungen mit einfachen anorganischen Säuren. $CH_4ON_2 + HCl + ICl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein äquimolares Gemisch aus Harnstoff und Jod in konz. Salzsäure (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 184, 185). Hellgelbe Nadeln. F: 73°. Sehr leicht löslich in Wasser mit goldgelber Farbe. — $CH_4ON_2 + H_2TeO_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (GREENBAUM, *Am. J. Pharm.* **100**, 633; *C.* **1929** I, 773). — $CH_4ON_2 + HNO_3$ (H 54; E I 25). Monoklin (HESTERMANN, *Z. Biol.* **86**, 561; *C.* **1928** I, 482). Hydrolyse in wäßr. Lösung bei 55,7°: TANSLEY, *Soc.* **123**, 3170.

Verbindungen von Harnstoff mit Metallen und Metallsalzen sowie Harnstoff enthaltende Komplexsalze.

$CH_4ON_2 + NaCl + H_2O$ (H 55). Krystallographisches: GILLE, SPANGENBERG, *Z. Kr.* **65**, 249. — KCH_3ON_2 (H 55). Fast unlöslich in flüssigem Ammoniak (BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 97). — $K_2CH_2ON_2$ (H 55). Zur Bildung vgl. BL. — $4CH_4ON_2 + CaCl_2$ („Afenil") (E I 26). F: 158—160° (GREENBAUM, *J. am. pharm. Assoc.* **18**, 786; *C.* **1929** II, 2344). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in Methanol und verd. Alkohol. — $6CH_4ON_2 + CaI_2 + 2H_2O$ („Jodfortan") (vgl. E I 26). Tafeln. F: 167,5° (unkorr.) (SPITZ, D. R. P. 318343; *C.* **1920** II, 601; *Frdl.* **13**, 766). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SP.; vgl. GR.). —

„Strontiuran" (Harnstoff-Strontiumchlorid-Verbindung) s. S. 43. — $2CH_4ON_2 + CdCl_2$. Nadeln (BELLADEN, CIAMPA, G. **54**, 569). — $CH_4ON_2 + CdCl_2$ (H 56). Nadeln (BE., C.). Zur Bestimmung des Cadmiums vgl. TER MEULEN, RAVENSWAAY, R. **48**, 200. — $2CH_4ON_2 + CdBr_2$. Nadeln (BE., C.). — $CH_4ON_2 + CdBr_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (BE., C.). — $2CH_4ON_2 + CdI_2$. Prismen (BE., C.). — $CH_4ON_2 + CdI_2$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BE., C.). — $6CH_4ON_2 + Cd(ClO_4)_2$. Tafeln (BE., C.). — $2CH_4ON_2 + Cd(SCN)_2$. Prismen (BE., C.). — Quecksilberharnstoffnitrate (H 56). Zur Konstitution vgl. GLASSMANN, H. **160**, 86. — $3CH_4ON_2 + La(CH_3 \cdot CO_2)_3$. Krystallin (CANNERI, G. **55**, 38). — $3CH_4ON_2 + Ce(CH_3 \cdot CO_2)_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (CA.). — $5CH_4ON_2 + Ce(SO_4)_2 + H_2SO_4$. Braungelbe Krystalle (CUTTICA, G. **53**, 768). — $3CH_4ON_2 + Nd(CH_3 \cdot CO_2)_3$. Violettrosa Prismen (CA.). — $3CH_4ON_2 + 3CH_3 \cdot CO_2H + BiBr_3$. Krystalle (VOURNAZOS, C. r. **178**, 2091). — $CH_4ON_2 + CH_3 \cdot CO_2H + BiBr_3$. Amorpher Niederschlag (V.). Unlöslich.

Salze des [Chrom(III)-hexaharnstoff]-hydroxyds $[Cr(CH_4ON_2)_6](OH)_3$ (H 57; E I 26). a) Mit einfachen anorganischen Säuren. $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl_3 + 3H_2O$ (H 57). Zur Darstellung nach PFEIFFER (B. **36** [1903], 1927) vgl. J. MEYER, Z. anorg. Ch. **118**, 20. Schwach dichroitisch (WILKE-DÖRFURT, NIEDERER, Z. anorg. Ch. **184**, 150). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,2 Mol (W.-D., N.). Nimmt in der Kältemischung 8 Mol Ammoniak auf und gibt sie oberhalb —13,2° wieder ab (EPHRAIM, RITTER, Helv. **11**, 860). — $[Cr(CH_4ON_2)_6]Cl_3 + 3HgCl_2$ (H 57). Zur Formulierung vgl. W.-D., N., Z. anorg. Ch. **184**, 152. Bei 20° löst 1 l Wasser 0,0043 Mol. Überführungsversuche: W.-D., N. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]Br_3 + 3H_2O$ (H 57). Schwach dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,2 Mol (W.-D., N.). Nimmt in der Kältemischung 12 Mol Ammoniak auf und gibt sie oberhalb —1,6° wieder ab (E., R.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6]I_3$ (H 57). Stark dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,075 Mol (W.-D., N.). Nimmt in der Kältemischung 12 Mol Ammoniak auf und gibt sie oberhalb 8,5° wieder ab (E., R.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6](ClO_3)_3$. Grüne, leicht gelbstichige Nadeln. Bei 20° löst 1 l Wasser 0,15 Mol (W.-D., N.). Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. Die Krystalle verpuffen beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Zersetzt sich in wäßr. Lösung ziemlich leicht. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](ClO_4)_3$ (E I 26). D_4^{25}: 1,767 (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,006 Mol. Schwer löslich in Alkohol. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(HSO_4) + 3H_2O$ (H 57). Hellgrüne Prismen (W.-D., N.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(SO_3F) + 3H_2O$. Moosgrüne Nadeln. Dichroitisch (W.-D., N.). 1 l Wasser löst bei 20° 0,01 Mol; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)Cl + 2H_2O$ (H 57). Stark dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,048 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Verliert 1 Mol Krystallwasser bei 1-stdg. Erwärmen auf 30°; das zweite Mol wird bei ca. 95° abgegeben. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)Br + 2H_2O$. Moosgrüne Nadeln. Stark dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,03 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)I + 2H_2O$. Moosgrüne Nadeln. Stark dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,015 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(ClO_3) + 3H_2O$. Hellgrüne Nadeln. Stark dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,01 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Verpufft in der Flamme sehr heftig. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(ClO_4) + H_2O$. Moosgrüne Nadeln. Dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,01 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(S_2O_3)_3 + 3H_2O$. Moosgrüne Nadeln. Sehr stark dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,006 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(S_2O_8)_3$ (E I 26). Wandelt sich beim Überschichten mit verd. Schwefelsäure in das Salz $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(HSO_4) + 3H_2O$ um (WILKE-DÖRFURT, NIEDERER, Z. anorg. Ch. **184**, 151). — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(SeO_4)_3$. Grünes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser (J. MEYER, Z. anorg. Ch. **118**, 20). Wird beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zersetzt (M.). Beim Kochen mit starker Natronlauge entweicht Ammoniak. Gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung einen Niederschlag. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(Cr_2O_7)_3$. Gelblich olivgrüne Prismen. Schwach dichroitisch (W.-D., N.). D_4^{25}: 1,781. Bei 20° löst 1 l Wasser 0,0015 Mol. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](Cr_2O_7)Br + H_2O$. Olivgrüne Krystalle. Schwach dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,006 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](Cr_2O_7)(ClO_4)$. Olivgrüne Prismen. D_4^{25}: 1,802 (W.-D., N.). Schwach dichroitisch. Bei 20° löst 1 l Wasser 0,007 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(Cr_2O_7)(SO_4)_2 + 5H_2O$. Olivgrüne Prismen. Schwach dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,0025 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(MnO_4) + 3H_2O$. Violette Nadeln. Rot-blau dichroitisch (W.-D., N.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6](Cr_2O_7)(MnO_4)$. Violette Krystalle. Schwach dichroitisch (W.-D., N.). Sehr leicht zersetzlich. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](NO_3)_3$ (H 58). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,16 Mol (W.-D., N.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 80° unter Bildung eines weißen Sublimats und einer gelbgrünen Masse. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(NO_3) + 2H_2O$. Grüne Nadeln. Dichroitisch (W.-D.,

N.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Stehen schon in der Kälte. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](NO_3)_3$ (H 58). Moosgrüne Nadeln. D_4^{25}: 1,653 (W.-D., N.). Stark dichroitisch. Bei 20° löst 1 l Wasser 0,1 Mol (W.-D., N.). Geschwindigkeit der Zersetzung in 0,001 n-Salpetersäure in Gegenwart und in Abwesenheit von Kaliumnitrat: KILPATRICK, *Am. Soc.* **50**, 360. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(NO_3) + H_2O$. Moosgrüne Nadeln. Dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,01 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6](Cr_2O_7)(NO_3) + H_2O$. Olivgrüne Prismen. Schwach dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,01 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — b) Mit komplexen anorganischen Säuren. $[Cr(CH_4ON_2)_6](BF_4)_3$. Smaragdgrüne, dichroitische Nadeln (WILKE-DÖRFURT, BALZ, *Z. anorg. Ch.* **159**, 213). D_4^{25}: 1,724 (W.-D., NIEDERER, *Z. anorg. Ch.* **184**, 152). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,005 Mol (W.-D., N.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.-D., B.). Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser tritt teilweise Zersetzung ein (W.-D., B.). Zersetzt sich in wäßr. Lösung auf Zusatz von etwas konz. Ammoniak unter Bildung von Chromhydroxyd (W.-D., N.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6](SO_4)(BF_4) + H_2O$. Moosgrüne Nadeln. Dichroitisch (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,01 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(Cr_2O_7)(BF_4)_4$. Olivgrüne Prismen. D_4^{25}: 1,764 (W.-D., N.). Schwach dichroitisch. Bei 20° löst 1 l Wasser 0,003 Mol. Färbt die Flamme intensiv grün. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(SiF_6)_3 + 3H_2O$. Blättchen (W.-D., N.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2(SiF_6)_3 + 6H_2O$. Hellgrüne Nadeln. Gibt über Phosphorpentoxyd 6 Mol Wasser ab und nimmt beim Stehen an der Luft wieder 3 Mol Wasser auf (W.-D., N.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,004 Mol. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6][Co(NO_2)_6] + 0,5\,H_2O$. Gelbe, grünstichige Nadeln. Schwer löslich (W.-D., N.). — c) Mit komplexen Säuren von teilweise organischer Natur. $[Cr(CH_4ON_2)_6][Cr(CN)_6]$ (vgl. H 58). Krystallographisches Verhalten: STEINMETZ, *Z. Kr.* **57**, 249. Hellblaugrün dichroitisch. — $[Cr(CH_4ON_2)_6][Cr(C_2O_4)_3] + 3H_2O$. Dunkelblaugrüne Krystalle. Triklin (ST., *Z. Kr.* **57**, 250; *C.* **1923** III, 1455). — $[Cr(CH_4ON_2)_6][Mn(CN)_6] + 4H_2O$. Krystalle. Existiert in einer grünen und einer silbergrauen Form (W.-D., N.). Optisches Verhalten der grünen Form: W.-D., N. Das trockene Salz zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Blausäure. Die wäßr. Lösung scheidet beim Erwärmen Braunstein aus. — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_4[Fe(CN)_6]_3 + 17H_2O$ (H 58). Optisches Verhalten: W.-D., N. Bei 20° löst 1 l Wasser 0,0002 Mol (W.-D., N.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6][Fe(CN)_6] + 4H_2O$ (H 58). Krystallographisches und optisches Verhalten: ST.; W.-D., N. Gelbgrün dichroitisch (ST.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,001 Mol (W.-D., N.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (W.-D., N.). Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder mit der Quecksilberdampflampe werden die Krystalle rotbraun (W.-D., N.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6]_2[Fe(CN)_5NO]_3 + 3,5\,H_2O$. Olivgrüne, leicht verwitternde Prismen (W.-D., N.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6][Co(CN)_6] + 4\,H_2O$. Krystallographisches und optisches Verhalten: ST.; W.-D., N. Hellbraungrün dichroitisch (ST.). Bei 20° löst 1 l Wasser 0,0008 Mol (W.-D., N.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Gegen Licht beständiger als die entsprechenden Eisen(III)- und Mangan(III)-Salze (W.-D., N.). — $[Cr(CH_4ON_2)_6][Co(C_2O_4)_3] + 3H_2O$. Grünschwarze Krystalle. Triklin (STEINMETZ, *Z. Kr.* **57**, 251). — $[Cr(CH_4ON_2)_6][Ni(CN)_4]Cl + 2H_2O$. Mattgrüne Nadeln. Bei 20° löst 1 l Wasser 0,08 Mol (W.-D., N.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $[Cr(CH_4ON_2)_6][Pt(CN)_4]Cl + 3H_2O$. Mattgrüne Nadeln (W.-D., N.).

$[Cr(CH_4ON_2)_3(NO_2)_3]$. Grünviolette, dichroitische Rhomboeder (WILKE-DÖRFURT, NIEDERER, *Z. anorg. Ch.* **184**, 151). Bei 20° löst 1 l Wasser weniger als 0,0004 Mol.

Komplexe Chrom(III)-harnstoff-acetate. Zur Formulierung dieser Salze vgl. WEINLAND, HACHENBURG, *Z. anorg. Ch.* **126**, 289. In kaltem Wasser mit tiefgrüner Farbe und neutraler Reaktion unverändert löslich. Bei längerem Erhitzen der wäßr. Lösung tritt Verfärbung in Schmutziggrün auf. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser; beim Verdunsten der alkoh. Lösung erhält man lackartige Rückstände. In wäßr. Ammoniak beständig. — $[Cr_3(CH_4ON_2)_3(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)(H_2O)](CH_3\cdot CO_2)_2 + 2H_2O$. Grüne mikrokrystalline Täfelchen (W., H.). — $[Cr_3(CH_4ON_2)_2(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2]Cl + H_2O$. Blaßgrüne Täfelchen (W., H.). Verliert im Vakuum über H_2SO_4 1 Mol Wasser (W., H.). Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 487; *C.* **1928** II, 2626. — $[Cr_3(CH_4ON_2)_{1,5}(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2]Cl + H_2O$. Zur Zusammensetzung dieses Salzes vgl. W., H., *Z. anorg. Ch.* **126**, 293. Blaßgrüne Täfelchen (W., H.). Verliert im Vakuum kein Wasser. — $[Cr_3(CH_4ON_2)_2(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2]NO_3 + 3H_2O$. Grüne Täfelchen (W., H.). Verliert im Vakuum über H_2SO_4 1 Mol Wasser.

Komplexe, Harnstoff enthaltende Eisen(III)-salze. $[(CH_4ON_2)(H)][FeCl_4] + 4CH_4ON_2$. Gelbes Pulver (REMY, ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 149). — Salze der Base $[Fe_3(CH_4ON_2)_3(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2](OH)$. Zur Formulierung dieser Salze vgl. WEINLAND, HACHENBURG, *Z. anorg. Ch.* **126**, 289. Ziegelrote, krystalline Pulver, die sich mit granatroter Farbe und schwach saurer Reaktion in kaltem Wasser lösen (W., H., *Z. anorg. Ch.* **126**, 287). Schwer löslich in Alkohol. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung oder bei längerem Erhitzen in alkoh. Lösungen erfolgt Hydrolyse. Aus den wäßr. Lösungen fällt auf Zusatz von Ammoniak Eisen(III)-hydroxyd. Bei der Einw. von Pyridin entstehen harnstofffreie

Komplexsalze. — $[Fe_3(CH_4ON_2)_3(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2]Cl$ (W., H.). — $[Fe_3(CH_4ON_2)_3(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2]Cl + 2H_2O$. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure nach 3—4 Tagen das gesamte Wasser (W., H.). — $[Fe_3(CH_4ON_2)_3(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2]ClO_4 + 2H_2O$. Beim Erhitzen glüht das Salz plötzlich auf und verpufft sehr schwach (W., H.). — $[Fe_3(CH_4ON_2)_3(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2]NO_3 + H_2O$. Ziegelrote mikroskopische Rhomben (W., H.). — $[Fe_3(CH_4ON_2)_3(CH_3\cdot CO_2)_6(OH)_2][FeCl_4] + H_2O$. Ziegelrote mikrokrystalline Säulen (W., H.) Wird durch Alkohol schon in der Kälte zersetzt.

Additionelle Verbindungen aus Harnstoff und rein organischen Verbindungen.

Verbindung mit Methanol $CH_4ON_2 + CH_3\cdot OH$. Krystalle (WALTER, WILSON, *Am. Soc.* **47**, 321; JENKINS, *Am. Soc.* **47**, 911). Ist in Methanol schwerer löslich als Harnstoff (WA., WI.). Gibt bei 19,25° den Alkohol ab (WA., WI.). Löslichkeit in Methanol zwischen —78° und +18,79°: WA., WI. — Verbindung mit 1 Mol Ameisensäure $CH_4ON_2 + CH_2O_2$. In alkoh. Lösungen von Harnstoff + Ameisensäure wurde durch Leitfähigkeitsmessungen die Existenz dieser Verbindung wahrscheinlich gemacht (HÖLZL, *M.* **47**, 575). — Verbindung mit 1 Mol Essigsäure $CH_4ON_2 + C_2H_4O_2$. In mittelstarken Lösungen von Harnstoff + Eisessig in Alkohol wurde durch Leitfähigkeitsmessungen die Existenz dieser Verbindung wahrscheinlich gemacht (H., *M.* **47**, 143). — Verbindung mit 2 Mol Essigsäure $CH_4ON_2 + 2C_2H_4O_2$. Wurde durch thermische Analyse nachgewiesen (KREMANN, WEBER, ZECHNER, *M.* **46**, 222). F: 40°. Bildet Eutektika mit Essigsäure bei 10° und 10 Gew.-% Harnstoff, mit Harnstoff bei 35° und 41 Gew.-% Harnstoff. — Verbindung mit Trichloressigsäure $CH_4ON_2 + C_2HO_2Cl_3$ (H 55). Wurde durch thermische Analyse nachgewiesen (PUSCHIN, KÖNIG, *M.* **49**, 76). F: 80°. Riecht angenehm. Gibt ein Eutektikum mit Harnstoff bei 59° und 37 Mol-% Trichloressigsäure, mit Trichloressigsäure ein Eutektikum bei 27° und 75 Mol-% Trichloressigsäure. — Verbindung mit 1 Mol Buttersäure $CH_4ON_2 + C_4H_8O_2$. In alkoh. Lösungen von Harnstoff + Buttersäure wurde die Existenz dieser Verbindung an Hand von Leitfähigkeitsmessungen wahrscheinlich gemacht (HÖLZL, *M.* **47**, 585).

Verbindungen mit Oxalsäure: $CH_4ON_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$ (H 55). Das von LJUBAWIN (*A. Spl.* **8**, 83) unter dieser Formel beschriebene Salz ist nach BILTZ, SCHAUDER (*J. pr.* [2] **106**, 155) aus der Literatur zu streichen. — $2CH_4ON_2 + C_2H_2O_4$ (H 55). *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen Harnstoff und Oxalsäure in Wasser oder durch kurzes Kochen von Oxalursäure mit Wasser, neben Ammoniumtetraoxalat (BI., SCH., *J. pr.* [2] **106**, 153). Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 173° (korr.).

Verbindung mit Bernsteinsäure $2CH_4ON_2 + C_4H_6O_4$ (H 55). In alkoh. Lösungen von Harnstoff + Bernsteinsäure wurde die Existenz dieser Verbindung an Hand von Leitfähigkeitsmessungen wahrscheinlich gemacht (HÖLZL, *M.* **47**, 597).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Harnstoff.

Verbindung $(C_2H_4O_2N_2)_x$ von v. GIRSEWALD, SIEGENS (*B.* **47**, 2467; E I 27). Wird als 4-Aminoformyl-1.2.4-dioxazol erkannt (v. G., S., *B.* **54**, 492).

Verbindung $C_{11}H_{18}O_{10}N_6$ von BEHREND, MEYER, RUSCHE (*A.* **339**, 6; H 58). Zur Nichtexistenz dieser Verbindung vgl. PAULY, SAUTER, *B.* **63**, 2064.

Verbindung $C_{20}H_{34}O_{19}N_{12}$ von BEHREND, MEYER, RUSCHE (*A.* **339**, 7; H 59). Zur Nichtexistenz dieser Verbindung vgl. PAULY, SAUTER, *B.* **63**, 2064.

Polymerer Methylenharnstoff (H 48; E I 26). *B.* Zur Bildung von polymerem Methylenharnstoff vgl. auch den Artikel Methylolharnstoff (s. u.). — Sensibilisierende Wirkung auf Farbstoffe: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 171; *C.* **1929** I, 22. [GERISCH]

Oxymethyl-harnstoff, Methylolharnstoff $C_2H_6O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$ (H 59; E I 27). *B.* Aus Harnstoff und Formaldehyd in mit Natriumcarbonat neutralisierter wäßriger Lösung (SCHEIBLER, TROSTLER, SCHOLZ, *Z. ang. Ch.* **41**, 1307). — F: 110°. — Gibt beim Behandeln mit Eisessig einen in Eisessig löslichen und einen in Eisessig unlöslichen polymeren Methylenharnstoff (amorphe Pulver der Zusammensetzung $[C_2H_4ON_2]_{12} + H_2O$ bzw. $[C_2H_4ON_2]_{12} + CH_3\cdot CO_2H$). Liefert mit Brom in Eisessig amorphe Additionsprodukte, die das Brom leicht wieder abspalten.

Diureidomethan, Methylendiharnstoff, „Methylendiureid", „Formaldehyddiureid" $C_3H_8O_2N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Durch Verseifen von Methylen-bis-[ω-acetylharnstoff] mit Kalilauge (E. MERCK, D. R. P. 479349; *C.* **1929** II, 1431; *Frdl.* **16**, 2909; DIELS, LICHTE, *B.* **59**, 2780). — Krystalle (aus Wasser). F: 207° (D., L.). — Liefert bei längerer Einw. von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur 2.4-Dioxo-hexahydro-1.3.5-triazin (E. M.; D., L.).

N.N'-Bis-[oxymethyl]-harnstoff, N.N'-Dimethylol-harnstoff $C_3H_8O_3N_2 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ (H 59; E I 27). *B.* Aus Harnstoff und Formaldehyd in neutralisierter wäßriger Lösung (SCHEIBLER, TROSTLER, SCHOLZ, *Z. ang. Ch.* **41**, 1308) oder in schwach alkalischer Lösung (POLLOPAS Limited, D. R. P. 504863; *C.* **1930** II, 2051; *Frdl.* **16**, 274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (SCHEI., T., SCHO.), 138—140° (POLLOPAS). — Einw. von Brom in Eisessig: SCHEI., T., SCHO.

Trimerer Methylolmethylenharnstoff(?) $[C_3H_6O_2N_2]_3 + H_2O = [HO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot N:CH_2]_3 + H_2O$(?). *B.* Aus Harnstoff und Formaldehyd in ammoniakalischer Lösung (SCHEIBLER, TROSTLER, SCHOLZ, *Z. ang. Ch.* **41**, 1308). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 270°, zersetzt sich von dieser Temperatur an. — Gibt mit Brom in Eisessig $[C_3H_6O_2N_2]_3 + 2Br$.

N.N'-Bis-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-harnstoff, Dichloralharnstoff $C_5H_6O_3N_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (H 60; E I 27). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig N.N'-Bis-[β.β-dichlor-äthyl]-harnstoff (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 6; *C.* **1926** I, 68).

Propylidenharnstoff bzw. **Propenylharnstoff**, „Isoallylharnstoff" $C_4H_8ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_2H_5$ bzw. $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonsäureazid beim Erwärmen auf dem Wasserbad und Behandeln des nicht näher beschriebenen Propenylisocyanats mit Ammoniak in absol. Äther (JONES, MASON, *Am. Soc.* **49**, 2533). Beim Behandeln von Isocrotonylchlorid mit Natriumazid bei 15—20°, Aufbewahren des entstandenen Azids bei 25—28°, wobei Stickstoff entweicht, und Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung des erhaltenen Propenylisocyanats in der Kälte (J., M.). — Krystalle (aus Essigester + Chloroform + Ligroin oder aus Wasser). F: 122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester, Chloroform und warmem Wasser, unlöslich in Ligroin, Benzol und Äther.

N-Aminoformyl-isoacetoxim, Isoacetoxim-N-carbonsäureamid, „Acetoncarbamidoxim" $C_4H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(:O):C(CH_3)_2$ (H 27, 5). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 453.

N - Aminoformyl - isoönanthaldoxim, Isoönanthaldoxim - carbonsäureamid, „Önantholcarbamidoxim" $C_8H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(:O):CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ (H **27**, 11). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, OTTENS, *B.* **57**, 453. — Dichte und Brechungsindices einiger Lösungen in Chinolin: v. AU., O.

3.3 - Diureido - propin, Propargylidendiharnstoff $C_5H_8O_2N_4 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C:CH$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Harnstoff auf Propargylaldehyd-diäthylacetal in sehr verd. Salzsäure (GRARD, *C. r.* **189**, 926; *A. ch.* [10] **13**, 346). — Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Harnstoff und Propargylaldehyd.

Dipropargylidentriharnstoff $C_9H_{12}O_3N_6 = [H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C:CH) \cdot NH]_2CO$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Harnstoff auf 2 Mol Propargylaldehyd-diäthylacetal in sehr verd. Salzsäure (GRARD, *C. r.* **189**, 926; *A. ch.* [10] **13**, 346). — Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Harnstoff und Propargylaldehyd.

2 - Aminoformylimino - äthan - disulfonsäure - (1.1) $C_3H_6O_7N_2S_2 = H_2N \cdot CO \cdot N:CH \cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Beim Versetzen einer heißen wäßrigen Lösung von acetaldehyddisulfonsaurem Barium mit Harnstoff (I. G. Farbenind., D. R. P. 448738; *C.* **1927** II, 2228; *Frdl.* **15**, 185).

l-Arabinose-harnstoff $C_6H_{12}O_5N_2$ s. Syst. Nr. 4750 D.

Di-[l-arabinose]-harnstoff $C_{11}H_{20}O_9N_2$ s. Syst. Nr. 4750 D.

Di-[d-xylose]-harnstoff $C_{11}H_{20}O_9N_2$ s. Syst. Nr. 4750 E.

d-Glucose-harnstoff $C_7H_{14}O_6N_2$ s. Syst. Nr. 4753 E.

Di-[d-glucose]-harnstoff $C_{13}H_{24}O_{11}N_2$ s. Syst. Nr. 4753 E.

Acetylharnstoff $C_3H_6O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 61; E I 28). *B.* Zur Bildung durch Acetylieren von Harnstoff vgl. DIELS, LICHTE, *B.* **59**, 2780; HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2486. — Bei Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung entsteht Kohlenoxyd neben Stickstoff (HARTLEY, *Biochem. J.* **15**, 16). Verhalten gegen Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur: BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1962. Liefert in konz. Schwefelsäure bei —15° mit 40%iger Formaldehyd-Lösung Methylen-bis-[ω-acetyl-harnstoff] (D., L.; E. MERCK, D. R. P. 479349; *C.* **1929** II, 1431; *Frdl.* **16**, 2909). Beim Erhitzen mit Anilin auf 170° entsteht N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff (H.). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 130—160° N-Phenyl-N'-acetyl-harnstoff und Cyanursäure (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.*

51, 2222). — Wird durch Magen- und Sojabohnenurease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230). — $4C_3H_6O_2N_2 + CaCl_2$. F: 135—140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther (GREENBAUM, *J. am. pharm. Assoc.* **18**, 787; *C.* **1929** II, 2344). — $6C_3H_6O_2N_2 + CaI_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther (GR.).

Chloracetyl-harnstoff, Chloressigsäure-ureid $C_3H_5O_2N_2Cl = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 62). *B.* Aus Harnstoff, Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (ANDREASCH, *M.* **43**, 487). — Liefert mit Kaliumsulfit Sulfoessigsäureureid.

Trichloracetyl-harnstoff, Trichloressigsäure-ureid $C_3H_3O_2N_2Cl_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_3$ (H 62). *B.* Beim Chlorieren von 5.5-Dichlor-barbitursäure in kaltem Wasser (BOCK, *B.* **56**, 1225). — F: 148—149°.

Tribromacetyl-harnstoff, Tribromessigsäure-ureid $C_3H_3O_2N_2Br_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr_3$ (H 62). *B.* Bei Einw. von Hypobromit auf Barbitursäure oder 5-Brom-barbitursäure (BOCK, *B.* **56**, 1226). — F: 158—159°.

Methylen-bis-[ω-acetyl-harnstoff] $C_7H_{12}O_4N_4 = CH_2(NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. einer 40%igen Formaldehyd-Lösung auf Acetylharnstoff in konz. Schwefelsäure bei —15° (E. MERCK, D. R. P. 479349; *C.* **1929** II, 1431; *Frdl.* **16**, 2909; DIELS, LICHTE, *B.* **59**, 2780). — Nadeln (aus Wasser). F: 255° (D., L.; E. MERCK). — Liefert beim Erwärmen mit 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad Methylendiharnstoff (D., L.; E. MERCK).

N.N'-Diacetyl-harnstoff $C_5H_8O_3N_2 = CO(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (H 63; E I 29). *B.* Zur Bildung aus Acetamid und Acetylisocyanat vgl. LECHER, SIEFKEN, *A.* **456**, 199. Aus N.N'-Diacetyl-thioharnstoff durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Wasser + Aceton (L., S.). Bei der Hydrolyse von Triacetyl-anhydro-dl-arginin (Syst. Nr. 3427) (BERGMANN, KÖSTER, *H.* **159**, 187).

[α-Brom-propionyl]-harnstoff, α-Brom-propionsäure-ureid $C_4H_7O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$ (H 63). Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kaliumsulfit-Lösung α-Sulfo-propionsäure-ureid (ANDREASCH, *M.* **45**, 1).

[α-Brom-butyryl]-harnstoff, α-Brom-buttersäure-ureid $C_5H_9O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 63). *B.* Aus α-Brom-butyrylbromid und trocknem Harnstoff bei 60° (PHILLIPS, *Soc.* **1926**, 2981). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Natronlauge die niedrigerschmelzende Form des Crotonoyl-harnstoffs.

[α-Brom-n-valeryl]-harnstoff, α-Brom-n-valeriansäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 63). *B.* Aus α-Brom-n-valeriansäure-chlorid und Harnstoff bei ca. 100° (FOURNEAU, FLORENCE, *Bl.* [4] **43**, 211). — Nadeln. F: 162°. — Löslich in heißem Alkohol, heißem Toluol, Chloroform und Äther. Löslichkeit in Wasser: 0,833% (FOU., FL., *Bl.* [4] **43**, 213); in Olivenöl: 0,26% (FOU., FL., *Bl.* [4] **43**, 1036). Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl: FOU., FL., *Bl.* [4] **43**, 1036.

[β-Brom-n-valeryl]-harnstoff, β-Brom-n-valeriansäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-n-valeriansäure-chlorid und Harnstoff (FOURNEAU, FLORENCE, *Bl.* [4] **43**, 1028). — Nadeln (aus Toluol). F: 184°. — Löslichkeit in Wasser: 0,78%; in Olivenöl: 0,19%. Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl: FOU., FL., *Bl.* [4] **43**, 1036.

[γ-Brom-n-valeryl]-harnstoff, γ-Brom-n-valeriansäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Brom-n-valeriansäure-chlorid und Harnstoff (FOURNEAU, FLORENCE, *Bl.* [4] **43**, 1029). — Nadeln (aus Toluol). F: 160—161°. Löslichkeit in Wasser: 0,97%; in Olivenöl: 0,22%. Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl: FOU., FL.

[α-Brom-α-methyl-butyryl]-harnstoff, Methyläthylbromessigsäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot C_2H_5$ (H 63). *B.* Aus Methyläthylbromessigsäurechlorid und Harnstoff (FOURNEAU, FLORENCE, *Bl.* [4] **43**, 212). — Nadeln. F: 132,5°. Löslich in heißem Alkohol, heißem Toluol, Chloroform und Äther. Löslichkeit in Wasser: 5,3% (FOU., FL.); in Olivenöl: 3,53% (FOU., FL., *Bl.* [4] **43**, 1036). Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl: FOU., FL. — Physiologische Wirkung: FOU., FL.

[β-Brom-α-methyl-butyryl]-harnstoff, β-Brom-α-methyl-buttersäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Brom-α-methyl-buttersäure-chlorid und Harnstoff auf dem Wasserbad (FOURNEAU, FLORENCE, *Bl.* [4] **43**, 1031). — Nadeln (aus Toluol). F: 125—126°. Löslichkeit in Wasser: 3,2%; in Olivenöl: 1,01%. Verteilung zwischen Olivenöl und Wasser: FOU., FL. — Physiologische Wirkung: FOU., FL.

[γ-Brom-α-methyl-butyryl]-harnstoff, γ-Brom-α-methyl-buttersäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erhitzen von γ-Brom-α-methyl-buttersäure-chlorid mit Harnstoff (FOURNEAU, FLORENCE, *Bl.* [4] **43**, 1034). —

Krystalle (aus Toluol). F: 147,5°. Löslichkeit in Wasser: 1,05%; in Olivenöl: 0,92%. Verteilung zwischen Olivenöl und Wasser: Fou., Fl. — Physiologische Wirkung: Fou., Fl.

[β-Brom-α-äthyl-propionyl]-harnstoff, Brommethyl-äthyl-essigsäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2Br)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Brom-α-äthyl-propionsäure-chlorid und Harnstoff (Fourneau, Florence, *Bl.* [4] **43**, 1032). — Nadeln (aus Toluol). F: 108°. Löslichkeit in Wasser: 4,01%; in Olivenöl: 1,84%. Verteilung zwischen Olivenöl und Wasser: Fou., Fl. — Physiologische Wirkung: Fou., Fl.

[β-Brom-isovaleryl]-harnstoff, β-Brom-isovaleriansäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Brom-isovaleriansäure-chlorid und Harnstoff (Fourneau, Florence, *Bl.* [4] **41**, 1525). — Nadeln. F: 195°. Löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Aceton, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Toluol, fast unlöslich in kaltem Ligroin. Löslichkeit in Wasser: 1,86%; in Olivenöl: 0,31%. Verteilung zwischen Olivenöl und Wasser: Fou., Fl. — Pharmakologische Wirkung: Fou., Fl.

[α-Brom-isovaleryl]-harnstoff, α-Brom-isovaleriansäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$ (H 63; E I 29). *B.* Aus α-Brom-isovaleriansäure-bromid und Harnstoff (Fourneau, Florence, *Bl.* [4] **41**, 1522). — Nadeln (aus Toluol). F: 160°. Löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Aceton, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Toluol, fast unlöslich in kaltem Ligroin. Löslichkeit in Wasser: 1,94%; in Olivenöl: 0,96%. Verteilung zwischen Olivenöl und Wasser: Fou., Fl. — Liefert beim Kochen mit Ammoniumsulfit in alkoholisch-wäßriger Lösung das Ammoniumsalz des α-Sulfo-isovaleriansäure-ureids und Isovalerylharnstoff(?) (Andreasch, *M.* **43**, 490). — Pharmakologische Wirkung: Fou., Fl. — Das unter dem Namen „Bromural" im Handel befindliche Schlafmittel ist nach Fourneau, Florence ein Gemisch der Ureide von α-Brom-isovaleriansäure und Methyläthylbromessigsäure.

[α.β-Dibrom-isovaleryl]-harnstoff, α.β-Dibrom-isovaleriansäure-ureid $C_6H_{10}O_2N_2Br_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α.β-Dibrom-isovaleriansäure-chlorid und überschüssigem Harnstoff (Fourneau, Florence, *Bl.* [4] **41**, 1525). — Nadeln (aus Toluol). F: 172,5° (Zers.). Löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Aceton, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Toluol, fast unlöslich in kaltem Ligroin. Löslichkeit in Wasser: 2,3%; in Olivenöl: 0,5%. Verteilung zwischen Olivenöl und Wasser: Fou., Fl. — Pharmakologische Wirkung: Fou., Fl.

N-Acetyl-N'-[α-brom-isovaleryl]-harnstoff $C_8H_{13}O_3N_2Br$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff mit Acetanhydrid und Schwefelsäure auf 60° (Bayer & Co., D. R. P. 327129; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 809). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Wasser.

Brompivaloyl-harnstoff, Brom-trimethylessigsäure-ureid $C_6H_{11}O_2N_2Br$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Brompivalinsäure-chlorid und Harnstoff auf dem Wasserbad (Fourneau, Florence, *Bl.* [4] **43**, 212). — Nadeln (aus Toluol). F: 93,5°. Löslich in heißem Alkohol, heißem Toluol, Chloroform und Äther. Löslichkeit in Wasser: 5,4%. — Physiologische Wirkung: Fou., Fl.

[α-Brom-n-caproyl]-harnstoff, α-Brom-n-capronsäure-ureid $C_7H_{13}O_2N_2Br$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-n-caproylchlorid und Harnstoff auf dem Wasserbad (Tiffeneau, Ardely, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 156; *C.* **1921** III, 366). — Blättchen. F: 134°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Benzol und 90%igem heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. 100 g Wasser von 15° lösen 0,033 g. Verteilung zwischen Wasser und Olivenöl: T., A. — Liefert beim Kochen mit Wasser [α-Oxy-n-caproyl]-harnstoff. — Physiologische Wirkung: T., A.

Diäthylacetyl-harnstoff, Diäthylessigsäure-ureid $C_7H_{14}O_2N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)_2$ (H 64; E I 29). *B.* Beim Erwärmen von α-Brom-diäthylessigsäure-ureid mit wäßr. Kaliumsulfit-Lösung (Andreasch, *M.* **45**, 6). Durch Reduktion von höherschmelzendem oder niedrigerschmelzendem α-Äthyl-crotonsäure-ureid mit Natrium und siedendem Alkohol (Newbery, *Soc.* **127**, 304). Bei längerem Erhitzen von 5.5-Diäthyl-barbitursäure mit 3%igem Ammoniak auf etwa 100° (Hoffmann-La Roche, D. R. P. 459903; *C.* **1928** I, 2989; *Frdl.* **15**, 1478). Beim Kochen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 5.5-Diäthyl-barbitursäure (Medinal) (Steenhauer, *Pharm. Weekb.* **64**, 1154; *C.* **1928** I, 547). — Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Aceton (A.). — Liefert bei der alkal. Hydrolyse Diäthylessigsäure-amid (H.-La R.).

[β-Brom-α-äthyl-butyryl]-harnstoff, β-Brom-diäthylessigsäure-ureid $C_7H_{13}O_2N_2Br$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von niedrigerschmelzendem α-Äthyl-crotonsäure-ureid mit Bromwasserstoff-Eisessig auf dem Wasserbad oder der höherschmelzenden Form mit Bromwasserstoff-Eisessig in verschlossener Flasche

im Wasserbad (NEWBERY, *Soc.* **127**, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

Diäthylbromacetyl-harnstoff, α-Brom-diäthylessigsäure-ureid, Adalin $C_7H_{13}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$ (E I 29). *B.* Durch Erwärmen von Diäthylmalonursäure mit Brom und etwas Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 347609; *C.* **1922** II, 1111; *Frdl.* **14**, 1262). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118° bis 120° (B. & Co.), 118,8° (korr.) (WINKLER, *Ar.* **1928**, 48), 119° (NEWBERY, *Soc.* **127**, 299). Ultraviolettabsorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 637; *C.* **1928** II, 622. — Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Olivenöl: TIFFENEAU, ARDELY, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 244; *C.* **1921** III, 740. — Liefert bei Einw. von 1 Mol siedender 2n-Natronlauge Diäthylketon, höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes α-Äthyl-crotonsäure-ureid, das Amid der flüssigen α-Äthyl-crotonsäure, ein Gemisch von flüssiger und fester α-Äthyl-crotonsäure und N.N'-[α-Oxy-α-äthyl-butyryl]-harnstoff; beim Erhitzen mit 2 Mol 1n-Natronlauge entstehen höherschmelzendes α-Äthyl-crotonsäure-ureid, ein Gemisch von flüssiger und fester α-Äthyl-crotonsäure und N.N'-Bis-[α-oxy-α-äthyl-butyryl]-harnstoff (N.). Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Kaliumsulfit-Lösung Diäthylessigsäureureid (ANDREASCH, *M.* **45**, 6). — Pharmakologische Wirkung: J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1223; vgl. auch PAGEL, *Therap. Gegenw.* **65**, 526; *C.* **1925** I, 404; MAYER, *Therap. Gegenw.* **67**, 153; *C.* **1926** II, 463. — Identifizierungsreaktionen: GENOT, *Chim. et Ind.* **14**, 679; *C.* **1926** I, 3254. Nachweis: GENOT, *J. Pharm. Belg.* **8**, 862; *C.* **1927** I, 2348; im Harn: VAN RYN, *Pharm. Weekb.* **65**, 1032; *C.* **1928** II, 2272. Gibt mit Neßlers Reagens einen braunen Niederschlag (VAN R.).

Verbindung $C_7H_{12}O_2N_2$ (E I 30). Die von ROSENMUND, HERRMANN (*C.* **1912** I, 1793) durch längeres Kochen von Adalin mit Wasser oder Pyridin erhaltene Verbindung wird von NEWBERY (*Soc.* **127**, 296) als die höherschmelzende Form von α-Äthyl-crotonsäure-ureid erkannt.

[α.β-Dibrom-α-äthyl-butyryl]-harnstoff, α.β-Dibrom-diäthylessigsäure-ureid $C_7H_{12}O_2N_2Br_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)\cdot CHBr\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Brom auf die höherschmelzende Form von α-Äthyl-crotonsäure-ureid (NEWBERY, *Soc.* **127**, 305). — Prismen (aus Alkohol). F: 142—143°. Ziemlich leicht löslich in Äther.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Brom auf die niedrigerschmelzende Form von α-Äthyl-crotonsäure-ureid (NEWBERY, *Soc.* **127**, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°.

N-Acetyl-N'-diäthylbromacetyl-harnstoff, Acetyladalin, Abasin $C_9H_{15}O_3N_2Br = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$ (E I 30). *B.* Beim Erwärmen von α-Brom-diäthylessigsäure-ureid mit Acetanhydrid und Zinkchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 327129; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 809). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser. — Schmeckt schwach bitter. Pharmakologische Wirkung: J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1225; vgl. auch KORITSCHAN, *Wien. klin. Wschr.* **37**, 294; *C.* **1925** I, 548; HUSSERL, *Wien. med. Wschr.* **77**, 363; *C.* **1927** I, 2337; BOGNER, *Therap. Gegenw.* **66**, 92; *C.* **1925** I, 2389; FÜNFGELD, *Klin. Wschr.* **4**, 790; *C.* **1925** II, 1193.

N-Propionyl-N'-diäthylbromacetyl-harnstoff $C_{10}H_{17}O_3N_2Br = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Brom-diäthylessigsäure-ureid mit Propionsäureanhydrid und Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 327129; *C.* **1921** II, 72; *Frdl.* **13**, 809). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Wasser. Schmeckt bitter.

[α-Brom-α.β-dimethyl-butyryl]-harnstoff, Methyl-isopropyl-brom-essigsäure-ureid $C_7H_{13}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methyl-isopropyl-brom-essigsäure-bromid und Harnstoff in trocknem Toluol (WEIL, LANGIERTÓWNA, KASSUR, *Roczniki Chem.* **9**, 468; *C.* **1929** II, 1912). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177—179°.

[α-Brom-önanthoyl]-harnstoff, α-Brom-önanthsäure-ureid $C_8H_{15}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-önanthoylchlorid und Harnstoff (TIFFENEAU, ARDELY, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 158; *C.* **1921** III, 366). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. — 100 g Wasser lösen bei 20° 0,015 g. — Physiologische Wirkung: T., A.

[Äthyl-isopropyl-brom-acetyl]-harnstoff, Äthyl-isopropyl-brom-essigsäure-ureid $C_8H_{15}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyl-isopropyl-brom-essigsäure-bromid mit Harnstoff in Äther (WEIL, LANGIERTÓWNA, KASSUR, *Roczniki Chem.* **9**, 469; *C.* **1929** II, 1912). — Krystalle (aus Toluol). F: 197°.

[Äthyl-butyl-acetyl]-harnstoff, Äthyl-butyl-essigsäure-ureid $C_9H_{18}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-butyl-essigsäure-chlorid mit Harnstoff (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **33**, 186). — F: 159°. 100 g Wasser von 15° lösen 0,04 g.

[α-Brom-pelargonoyl]-harnstoff, α-Brom-pelargonsäure-ureid $C_{10}H_{19}O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-pelargonsäure-chlorid (E I **2**, 151) und Harnstoff (TIFFENEAU, ARDELY, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 159; *C.* **1921** III 366). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,009 g. — Physiologische Wirkung: T., A.

[α-Brom-lauroyl]-harnstoff, α-Brom-laurinsäure-ureid $C_{13}H_{25}O_2N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-lauroylchlorid und Harnstoff (TIFFENEAU, ARDELY, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 159; *C.* **1921** III, 366). — Faserige Masse (aus Alkohol). F: 186°. Fast unlöslich in Wasser. — Physiologische Wirkung: T., A.

Crotonoylharnstoff $C_5H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form (trans-Form?). *B.* Aus Crotonoylchlorid und trocknem Harnstoff bei 70° (PHILLIPS, *Soc.* **1926**, 2981). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Entfärbt kaltes Bromwasser nicht. Liefert beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad feste Crotonsäure.

b) Niedrigerschmelzende Form (cis-Form?). *B.* Durch Erhitzen von [α-Brom-butyryl]-harnstoff mit verd. Natronlauge (PHILLIPS, *Soc.* **1926**, 2981). — F: 207°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther und Chloroform. — Entfärbt kaltes Bromwasser nicht. Liefert beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad ein Gemisch von Crotonsäure und Isocrotonsäure.

[α-Äthyl-crotonoyl]-harnstoff, α-Äthyl-crotonsäure-ureid $C_7H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5){:}CH \cdot CH_3$ (vgl. E I 30). Das von ROSENMUND, HERRMANN (*C.* **1912** I, 1794) beim Behandeln von Adalin mit siedenden Alkali-Lösungen erhaltene Produkt vom Schmelzpunkt 91° ist nach NEWBERY (*Soc.* **127**, 296) mit keiner der beiden nachstehenden Formen identisch und konnte von N. nach der Methode von R., H. nicht wieder erhalten werden.

a) Höherschmelzende Form, labile Form. Ist nach NEWBERY (*Soc.* **127**, 296) identisch mit der Verbindung $C_7H_{12}O_2N_2$ (E I 30) von ROSENMUND, HERRMANN (*C.* **1912** I, 1794). — *B.* Entsteht neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten bei der Behandlung von [α-Brom-α-äthyl-butyryl]-harnstoff mit siedender verdünnter Natronlauge (NEWBERY, *Soc.* **127**, 300; vgl. ROSENMUND, HERRMANN, *C.* **1912** I, 1793). — Nadeln (aus Benzol). F: 198° (korr.) (N.). Schwer löslich in Äther, löslich in konz. Alkalien und konz. Mineralsäuren. — Entfärbt Bromwasser nicht. Liefert bei 24-stdg. Erhitzen mit konzentrierter wäßrig-alkoholischer Kalilauge höherschmelzendes α-Äthyl-crotonsäure-amid und ein Gemisch der flüssigen und festen α-Äthyl-crotonsäure; bei 1-stdg. Erhitzen mit verd. Kalilauge entstehen niedrigerschmelzendes α-Äthyl-crotonsäure-amid und fast reine flüssige α-Äthyl-crotonsäure. Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol entsteht Diäthylessigsäure-ureid. Bei Einw. von Brom bildet sich die höherschmelzende Form von [α.β-Dibrom-α-äthyl-butyryl]-harnstoff. Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig in einer verschlossenen Flasche [β-Brom-α-äthyl-butyryl]-harnstoff und geringe Mengen niedrigerschmelzendes α-Äthyl-crotonsäure-ureid.

b) Niedrigerschmelzende Form, stabile Form. *B.* In geringer Menge aus der höherschmelzenden Form durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig in verschlossener Flasche im Wasserbad, neben [β-Brom-α-äthyl-butyryl]-harnstoff (NEWBERY, *Soc.* **127**, 305). Durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphoroxychlorid und Harnstoff auf die feste oder die flüssige α-Äthyl-crotonsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts (N.). Durch Erhitzen von α-Äthyl-crotonoylchlorid mit Harnstoff (N.). In geringer Menge neben der höherschmelzenden Form und anderen Produkten bei Behandlung von α-Brom-diäthylessigsäure-ureid mit 1 Mol siedender verdünnter Natronlauge (N.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aceton und Äther. — Entfärbt Bromwasser nur langsam. Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol Diäthylessigsäure-ureid. Bei Einw. von Brom entsteht die höherschmelzende Form von [α.β-Dibrom-α-äthyl-butyryl]-harnstoff. Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf dem Wasserbad [β-Brom-α-äthyl-butyryl]-harnstoff.

[Isopropyl-allyl-acetyl]-harnstoff, Isopropylallylessigsäure-ureid, Sedormid $C_9H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH{:}CH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isopropyl-allyl-acetylchlorid auf Harnstoff, zuletzt auf dem Dampfbad (J. D. RIEDEL, D. R. P. 461814; *C.* **1928** II, 940; *Frdl.* **16**, 2476). Aus Isopropyl-allyl-acetamid in Tetrachlorkohlenstoff beim Einleiten von Cyansäure und anschließendem Erhitzen auf 100—110° (J. D. R.). Beim Erhitzen von 5-Isopropyl-5-allyl-barbitursäure mit sehr verd. Alkalien auf dem Wasserbad (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 459903; *C.* **1928** I, 2989; *Frdl.* **15**, 1478). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191° (J. D. R.), 194—194,5° (H.-LA R.).

Leicht löslich in Alkohol und Glycerin in der Wärme, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser (.J D. R.). — Physiologische Wirkung: DEMOLE, *Dtsch. med. Wschr.* **54**, 1166; *C.* **1928** II, 787; NAUMANN, *Dtsch. med. Wschr.* **54**, 1166; *C.* **1928** II, 787.

[sek.-Butyl-allyl-acetyl]-harnstoff, sek.-Butyl-allyl-essigsäure-ureid $C_{10}H_{18}O_2N_2$ $= H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus sek.-Butyl-allyl-essigsäurechlorid und Harnstoff (I. D. RIEDEL-DE HAËN, D. R. P. 473519; *C.* **1929** II, 487; *Frdl.* **16**, 2477). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

Oxalsäuremonoureid, Oxalursäure $C_3H_4O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 64; E I 30). *B.* Konnte entgegen den Beobachtungen von BILTZ, TOPP (*B.* **46**, 1413) bei der Spaltung von Oxalyldiureid mit Laugen nicht erhalten werden (BI., SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106**, 133). Das Ammoniumsalz entsteht beim Erhitzen von trocknem Mesoxalsäure-hydrat mit Harnstoff auf 110° (BI., SCHIEMANN, *J. pr.* [2] **113**, 102). Bei der Einw. von Permanganat auf 5.5-Dibrom-4-oxy-4-methyl-hydrouracil in alkal. Lösung in der Kälte (BEHREND, HÄRTEL, *A.* **422**, 81); auf Alloxan oder Allantoin in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur, schneller in der Siedehitze (BI., SCHAU.); auf 5-Oxy-pseudoharnsäure in saurer Lösung (BI., SCHIE.); auf Harnsäure in Wasser im Kohlendioxyd-Strom unter Kühlung oder in essigsaurer Lösung anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur, neben anderen Produkten (BI., SCHAU.). Entsteht wahrscheinlich auch beim schwachen Kochen von Harnsäure mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpersulfat und Kaliumacetat in Wasser, neben Oxalyldiureid(?) (BI., SCHAU.). Durch Einw. von Kaliumnitrit auf Harnsäure in essigsaurer Lösung (BI., SCHAU.). Neben anderen Produkten durch Oxydation von 1.3-Dimethyl-harnsäure mit Kaliumpermanganat-Lösung in Kalilauge unter Kühlung, Ansäuern mit Eisessig und tropfenweiser Zugabe der gleichen Menge Kaliumpermanganat-Lösung (BI., SCHAU.). Das Kaliumsalz bildet sich beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Lösung von 1.3-Dimethylharnsäure in wäßr. Kalilauge (PIAUX, *C. r.* **179**, 1329; *Bl.* [4] **39**, 1478). Durch längere Einw. von Kaliumpermanganat auf Harnsäureglykol in verdünnter essigsaurer Lösung unter Kühlung (BI., SCHAU.). Das Ammoniumsalz entsteht bei 4-tägiger Oxydation von Harnsäureglykol mit Wasserstoffperoxyd unterhalb 30° (SLOTTA, *J. pr.* [2] **110**, 269). — *Darst.* Oxalursäure entsteht in kleinen Mengen durch Erwärmen von 2 g Alloxan-monohydrat mit 4 cm³ 30%igem Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (61% d. Th.) (BI., SCHAU.). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 208—210° (korr.) (BI., SCHAU.). F: 210° (SLOTTA). Löslich in Wasser von 95°, kaum löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln (BI., SCHAU.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 637; *C.* **1928** II, 622. — Bei kurzem Kochen von Oxalursäure mit Wasser entstehen Diharnstoffoxalat und Ammoniumtetraoxalat, bei längerem Kochen bildet sich neutrales Ammoniumoxalat (BI., SCHAU., *J. pr.* [2] **106**, 152). Wird durch Basen oder Säuren bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Kochen in Oxalsäure und Harnstoff gespalten (BI., SCHAU.). Gibt mit ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung eine flockige, bräunliche Fällung, die sich bei 340° dunkler färbt und sich bei 370° zersetzt (BI., SCHIE., *J. pr.* [2] **113**, 89). Liefert, mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt, ω-Acetyl-oxalursäure neben deren Harnstoff-Salz und wenig Parabansäure (BE., HÄ.). — Bestimmung von Oxalursäure neben Oxalsäure im Harn: BAU, *Bio. Z.* **114**, 239. — $NH_4C_3H_3O_4N_2$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 242° (SLOTTA, *J. pr.* [2] **110**, 270), bei 242—244° (korr.) (BI., SCHAU., *J. pr.* [2] **106**, 150). — $KC_3H_3O_4N_2$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 224° (PIAUX). — $KC_3H_3O_4N_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 245° (korr.) (BI., SCHAU., *J. pr.* [2] **106**, 148). Verliert das Krystallwasser langsam bei 105°, schneller bei 120°.

Methylester $C_4H_6O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf Oxalursäure (BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106**, 150). — Prismen (aus Wasser). Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 192° (korr.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Eisessig, kaum löslich oder unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat-Lösung + Essigsäure das Kaliumsalz der Oxalursäure. Bei Einw. von warmer Lauge entsteht Oxalsäure.

Äthylester $C_5H_8O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 65). *B.* Aus oxalursaurem Silber durch Erhitzen mit Äthyljodid in Benzol (BEHREND, HÄRTEL, *A.* **422**, 82). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184—185° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ω-Acetyloxalursäure, Acetyloxamäthan und wenig Oxamäthan.

Oxamidsäureureid, Oxaluramid $C_3H_5O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$ (H 65). *B.* Durch katalytische Einw. geringer Mengen von Blausäure auf Alloxan in Ammoniak oder Pyridin (DENIGÈS, *Mikroch.* **4**, 149; *C.* **1927** I, 153).

Oxalsäurediureid, Oxalyldiharnstoff $C_4H_6O_4N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 30). *B.* Neben anderen Produkten durch Oxydation von Harnsäure mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur (BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106**, 114, 132). Entsteht wahrscheinlich auch beim schwachen Kochen von Harnsäure mit Kaliumpersulfat und Kaliumacetat in Wasser, neben oxalursaurem Kalium(?) (B., SCH.). — Wird durch Laugen in Oxalsäure und Harnstoff gespalten (B., SCH.).

Oxalsäure-mono-[ω-formyl-ureid], ω-Formyl-oxalursäure $C_4H_4O_5N_2$ = $OHC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 65).

H 65, Z. 1 v. u. statt „alkalischer" lies „wäßriger".

Oxalsäure-mono-[ω-acetyl-ureid], ω-Acetyl-oxalursäure $C_5H_6O_5N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 66). *B.* Aus Oxalursäure durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Eisessig bei Wasserbadtemperatur oder durch Kochen von Oxalursäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (BEHREND, HÄRTEL, *A.* **422**, 86). Aus Parabansäure durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (B., H.). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 140°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Kochen mit Kaliumdicarbonat Acetylharnstoff und Oxalsäure. — Ammoniumsalz(?). Trapezförmige Kryställchen (B., H., *A.* **422**, 91). — Harnstoffsalz $C_5H_6O_5N_2 + CH_4ON_2$. *B.* Neben ω-Acetyl-oxalursäure durch Einw. von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf Oxalursäure bei Wasserbadtemperatur oder besser beim Kochen (B., H., *A.* **422**, 91). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Lieferte einmal bei häufigem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_{13}N_4$ (F: 197°) (B., H.).

Äthylester $C_7H_{10}O_5N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus ω-Acetyl-oxalursäure durch Erhitzen mit Alkohol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (BEHREND, HÄRTEL, *A.* **422**, 93, 102). — Krystalle (aus Wasser). F: 155—156°. — Einw. von Ammoniak und Methylamin: B., H.

Oxalsäure-diureid-dioxim, α.β-Dioximino-α.β-diureido-äthan, Oxalendiuramidoxim $C_4H_8O_4N_6$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 65). Nachweis und Bestimmung von Nickel und Trennung von Kobalt mit einer wäßrig-ammoniakalischen Lösung von Oxalsäure-diureid-dioxim: FEIGL, CHRISTIANI-KRONWALD, *Fr.* **65**, 343. — Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 482. — $NiC_4H_6O_4N_6 + 2NH_3$. Orangefarbener krystallinischer Niederschlag. Bei Zimmertemperatur in Wasser und Ammoniak unlöslich, in der Siedehitze jedoch löslich; löst sich in verd. Salpetersäure (F., CH.-K.).

Cyanacetyl-harnstoff, Cyanessigsäure-ureid $C_4H_5O_2N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$ (H 66; E I 30). Prismen (aus Wasser) (BILTZ, SCHMIDT, *A.* **431**, 94). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln (RUPE, METZGER, VOGLER, *Helv.* **8**, 850). — Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in wäßr. Lösung in Gegenwart von Nickelkatalysator bei 60—70° und 1,2 Atmosphären Druck Uracil (R., M., V.).

Diäthylmalonsäure-monoureid, Diäthylmalonursäure $C_8H_{14}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$ (H 67). Gibt beim Erwärmen mit Brom und etwas Aluminiumchlorid Diäthylbromacetyl-harnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 347609; *C.* **1922** II, 1111; *Frdl.* **14**, 1262).

Harnstoffcarbonsäure, Ureidoameisensäure, Allophansäure $C_2H_4O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2H$ (H 69; E I 30). Für die von Allophansäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $H_2\overset{\gamma}{N}\cdot\overset{\beta}{C}O\cdot\overset{\alpha}{N}H\cdot CO_2H$. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Nitrobiuret mit Kaliumhydroxyd in 80%igem Alkohol (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1803).

Allophansäuremethylester, Methylallophanat $C_3H_6O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 69; E I 31). *B.* Durch Elektrolyse von Formamid in Methanol zwischen Platinelektroden unter Kühlung (SCHAUM, *B.* **56**, 2467). Durch Elektrolyse einer sehr konzentrierten methylalkoholischen Kaliumcyanat-Lösung an einer fließenden Quecksilberelektrode bei erhöhter Temperatur (BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 789). Durch Erhitzen von 2 Mol Harnstoff und 1 Mol Chlorameisensäure-methylester auf dem Wasserbad (DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2307). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 214° (KESTING, *J. pr.* [2] **105**, 249). Schwer löslich in heißem Wasser (D., W.). — Beim Erhitzen auf 210—220° entstehen Cyanursäure und Methanol (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191). Liefert beim Erhitzen mit wäßriger 33%iger Methylamin-Lösung im Rohr auf ca. 100° ω-Methyl-biuret (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1918); beim Erhitzen mit wäßriger 33%iger Dimethylamin-Lösung auf 100°

oder besser mit alkoh. Dimethylamin-Lösung auf 120° erhält man N.N-Dimethyl-harnstoff (B., J.). Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Anilin auf 150° erhält man ω-Phenyl-biuret und ω.ω'-Diphenyl-biuret, oberhalb 170° als Hauptprodukt N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., W.). Analog verläuft die Reaktion mit o-Toluidin (D., W.).

Allophansäureäthylester, Äthylallophanat $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 69; E I 31). *B.* Durch längeres Elektrolysieren von Formamid in Alkohol zwischen Platinelektroden unter Kühlung (SCHAUM, *B.* **56**, 2462). In geringer Menge beim Erhitzen von Carbamidsäure-äthylester mit Alkohol im Rohr auf 100° (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1809). Bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf Kaliumcyanat, neben geringen Mengen Carbamidsäureäthylester (D., BL.). Beim längeren Kochen von Chloressigsäure-äthylester mit Kaliumcyanat in absol. Alkohol, neben Allophansäure-γ-essigsäure-diäthylester (FROMM, *A.* **447**, 265). Zur Bildung beim Erhitzen von Chlorameisensäureester mit Harnstoff nach SCHIFF (*A.* **291**, 372) vgl. DAINS, WERTHEIM, *Am. Soc.* **42**, 2304. Beim Erhitzen von Biuret mit alkoh. Salzsäure unter Druck auf 140—145° (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 510). Aus ω-Brom-allophansäure-äthylester durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder durch Übergießen mit verdünnter schwefliger Säure (BIRCKENBACH, LINHARD, *B.* **62**, 2265, 2276). Beim Kochen von Nitrobiuret mit Alkohol unter Rückfluß und allmählichem Zutropfen von Wasser, neben geringen Mengen Carbamidsäureäthylester (D., BL., *Am. Soc.* **51**, 1804). Die Bildung nach DEBUS (*A.* **82**, 255) aus Dicarbäthoxydisulfid und Ammoniak konnte nicht bestätigt werden (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 493). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Glykolhydroxamsäurebenzoats mit Alkohol auf 120° im geschlossenen Rohr (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2524). Durch Kochen von 3.5-Dimethyl-1.2.4-triazol-carbonsäure-(1)(?)-amid mit Alkohol (BRUNNER, MEDWETH, *M.* **47**, 743). — Krystalle (aus Benzol). F: 197—198° (D., BL.). — Beim Erhitzen auf 210—220° entstehen Alkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure unter Druck auf 156—157° Urethan (P., B.), mit Äthylamin allein oder in alkoh. Lösung auf 150° Äthylharnstoff (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1919). Beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf 120—125° erhält man ω-Phenyl-allophansäure-äthylester, beim Erhitzen auf 160—170° Phenylharnstoff und N.N'-Diphenyl-harnstoff und beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin auf 125° ω.ω'-Diphenyl-biuret (D., W.). Ähnlich verlaufen die Reaktionen mit o-Anisidin, o-Toluidin, m-Toluidin, m-Nitro-anilin und p-Brom-anilin (D., W.). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 160° N.N'-Diphenyl-harnstoff und Isocyanursäure, bei 170—178° entsteht daneben Phenylisocyanursäure (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2221). — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 140° entsteht 1-Phenyl-4-carbäthoxy-semicarbazid (D., W.). Die Lösung in verd. Essigsäure gibt mit Xanthydrol γ-[Xanthyl-(9)]-allophansäure-äthylester, der zur Charakterisierung von Allophansäureäthyl-ester dienen kann (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **176**, 1719). — $KC_4H_7O_3N_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Kaliumamid und Allophansäureäthylester in flüssigem Ammoniak (BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 102). Krystalle. Zersetzt sich bei 215° unter Bildung von Kaliumcyanat und Urethan. Einw. von überschüssigem Kaliumamid auf Äthylallophanat in flüssigem Ammoniak: BL.

H 3, 69, Z. 27 v. u. statt „$H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$" lies: „dem Monoäthyl-ester der ω-Carboxy-hydantoinsäure".

Allophansäure-[β-chlor-äthylester], [β-Chlor-äthyl]-allophanat $C_4H_7O_3N_2Cl = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einleiten von Cyansäure-Dampf in Glykol-chlorhydrin unter Kühlung (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). Bei mäßigem Erhitzen von Chlor-ameisensäure-[β-chlor-äthyl]-ester mit Harnstoff (Chinoin Fabr. chem.-pharm. Produkte, D. R. P. 387963; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 1455). — F: 181—182° (Chin. Fabr.), 182,5° (G.). Löslichkeit bei 18°: 0,270 g in 100 cm³ Alkohol, 0,137 g in 100 cm³ Äther (G.). — Gibt beim Erhitzen auf 210—220° Glykolchlorhydrin und Cyanursäure (G.).

Allophansäure-[β.β.β-trichlor-äthylester], [β.β.β-Trichlor-äthyl]-allophanat $C_4H_5O_3N_2Cl_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CCl_3$. *B.* Aus β.β.β-Trichlor-äthylalkohol und überschüssigem Carbamidsäurechlorid in trocknem Äther (WILLSTÄTTER, DUISBERG, *B.* **56**, 2285 Anm. 7). — Prismen. F: 182—183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und kaltem Essigester, leicht in Alkohol und heißem Essigester.

Allophansäure-[β-jod-äthylester], [β-Jod-äthyl]-allophanat $C_4H_7O_3N_2I = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus Allophansäure-[β-chlor-äthyl-ester] beim Erhitzen mit Natriumjodid in trocknem Aceton auf 80—90° (Chinoin Fabr. chem.-pharm. Produkte, D. R. P. 387963; *C.* **1924** II, 403; *Frdl.* **14**, 1455). — Farbloses Krystallpulver (v. ISSEKUTZ, TUKATS, *Bio. Z.* **145**, 3). F: 192° (Chin. Fabr.). Schwer löslich in Wasser (v. I., T.) und Benzol (Chin. Fabr.), leicht in Alkohol, Aceton (v. I., T.; Chin. Fabr.) und Essigester (v. I., T.). — Physiologische Wirkung auf Warm- und Kaltblüter: v. I., T. Verhalten im menschlichen und tierischen Organismus: v. I., T. Findet als Arzneimittel Verwendung (WOBBE, *Ar.* **1927**, 429).

Allophansäurepropylester, Propylallophanat $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (H 70; E I 31). *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf O-Methyl-isoharnstoff-N-carbonsäurepropylester in Äther (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3178). Beim Kochen von Nitrobiuret mit verd. Propylalkohol, neben Carbamidsäurepropylester (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — F: 167° (B., W.). — Beim Erhitzen auf 195—205° entstehen Propylalkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Allophansäure-[γ-chlor-propylester], [γ-Chlor-propyl]-allophanat $C_5H_9O_3N_2Cl = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Chlorameisensäure-[γ-chlor-propyl]-ester mit Harnstoff (DOX, YODER, *Am. Soc.* **45**, 726). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

Allophansäureisopropylester, Isopropylallophanat $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 31). *B.* Durch längeres Elektrolysieren von Formamid in Isopropylalkohol zwischen Platinelektroden unter Kühlung (SCHAUM, *B.* **56**, 2462). — Beim Erhitzen auf 190—200° entstehen Isopropylalkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Allophansäure-[β.β.β-trifluor-isopropylester], [β.β.β-Trifluor-isopropyl]-allophanat $C_5H_7O_3N_2F_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CF_3$. *B.* Aus β.β.β-Trifluor-isopropylalkohol und Cyansäure (SWARTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **38**, 107; *C.* **1929** II, 712). — F: 159,7° (Zers.); die Schmelze erstarrt bei 170° wieder und schmilzt nicht bis 230°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und in Äther.

Allophansäure-[β.β'-dichlor-isopropylester], [β.β'-Dichlor-isopropyl]-allophanat $C_5H_8O_3N_2Cl_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus β.β'-Dichlor-isopropylalkohol und 2 Mol Carbamidsäurechlorid in äther. Lösung bei Zimmertemperatur (SEN, BARAT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 81; *C.* **1926** I, 50). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 182°.

Allophansäurebutylester, Butylallophanat $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ (E I 31). *B.* Beim Kochen von Nitrobiuret mit verd. Butylalkohol oder bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Kaliumcyanat in verd. Butylalkohol, neben geringen Mengen Carbamidsäurebutylester (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804, 1809). — F: 149—149,5°. — Beim Erhitzen auf 185—190° entstehen Butylalkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Allophansäure-sek.-butylester, sek.-Butyl-allophanat $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (E I 31). Beim Erhitzen auf 180—190° entstehen Methyläthylcarbinol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Allophansäureisobutylester, Isobutylallophanat $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 31). *B.* Durch längeres Elektrolysieren von Formamid in Isobutylalkohol zwischen Platinelektroden unter Kühlung (SCHAUM, *B.* **56**, 2462).

Allophansäure-pentyl-(3)-ester, Diäthylcarbinol-allophanat $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$ (E I 32). Beim Erhitzen auf 200—210° entstehen Diäthylcarbinol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Allophansäure-tert.-amylester, Dimethyläthylcarbinol-allophanat $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ (E I 32). Beim Erhitzen auf 160° entstehen Kohlendioxyd, Harnstoff und 2-Methyl-buten-(2) (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 194).

Allophansäureisoamylester, Isoamylallophanat $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 70; E I 32). *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Salzsäure auf Kaliumcyanat in verd. Isoamylalkohol (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1809). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf O-Methyl-isoharnstoff-N-carbonsäureisoamylester in Äther (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3179). In geringer Menge beim Kochen von Nitrobiuret mit verd. Isoamylalkohol (D., BL., *Am. Soc.* **51**, 1804). Beim Kochen des Kaliumsalzes des Glykolhydroxamsäurebenzoats mit Isoamylalkohol (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2524). — F: 161,8—162,5° (D., BL.), 162° (B., W.). — Beim Erhitzen auf 190° entstehen Isoamylalkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191). Bei Einw. von verd. Säure entstehen Ammoniak, Kohlendioxyd und Isoamylalkohol (J., P.).

Allophansäure-hexyl-(3)-ester, Äthylpropylcarbinol-allophanat $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Hexanol-(3) unter Kühlung (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). — F: 185,5° (korr.). Löslichkeit bei 18°: 1,195 g in 100 cm³ Alkohol; 0,625 g in 100 cm³ Äther. — Beim Erhitzen auf 215° bis 220° entstehen Äthylpropylcarbinol und Cyanursäure (G.).

Allophansäure-[3-methyl-pentyl-(3)-ester], Methyldiäthylcarbinol-allophanat $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Cyansäure-Dampf in Methyldiäthylcarbinol unter Kühlung (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). — F: 152°. Löslichkeit bei 18°: 0,890 g in 100 cm³ Alkohol; 0,350 g in 100 cm³ Äther. — Beim Erhitzen auf 155° entstehen Kohlendioxyd, Harnstoff und 3-Methyl-penten-(2).

Allophansäure-n-heptylester, n-Heptylallophanat $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_6\cdot CH_3$ (E I 32). Beim Erhitzen auf 195° entstehen Heptylalkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Allophansäure-heptyl-(3)-ester, Äthylbutylcarbinol-allophanat $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. F: 187° (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). Löslichkeit bei 18°: 0,578 g in 100 cm³ Alkohol; 0,315 g in 100 cm³ Äther. — Beim Erhitzen auf 200—210° entstehen Äthylbutylcarbinol und Cyanursäure.

Allophansäure-[3-methyl-hexyl-(3)-ester], Methyläthylpropylcarbinol-allophanat $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 148° (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). Löslichkeit bei 18°: 1,285 g in 100 cm³ Alkohol; 1,255 g in 100 cm³ Äther. — Beim Erhitzen auf 155° entstehen Kohlendioxyd, Harnstoff und 3-Methylhexen-(3).

Allophansäure-[3-äthyl-pentyl-(3)-ester], Triäthylcarbinol-allophanat $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(C_2H_5)_3$. F: 156° (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). Löslichkeit bei 18°: 1,125 g in 100 cm³ Alkohol; 1,005 g in 100 cm³ Äther. — Beim Erhitzen auf 175° entstehen Kohlendioxyd, Harnstoff und 3-Äthyl-penten-(2).

Allophansäure-[β-methyl-β-äthyl-butylester], [β-Methyl-β-äthyl-butyl]-allophanat $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (FAWORSKI, ZALESSKI-KIBARDINE, *Bl.* [4] **37**, 1232; Ж. **57**, 292).

Allophansäure-[3-methyl-heptyl-(3)-ester], Methyläthylbutylcarbinol-allophanat $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. F: 130° (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). Löslichkeit bei 18°: 2,215 g in 100 cm³ Alkohol; 2,210 g in 100 cm³ Äther. — Beim Erhitzen auf 155° entstehen Kohlendioxyd, Harnstoff und ein Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (Kp: 120—124°; D_4^{15}: 0,7387; n_D^{15}: 1,4233).

Allophansäure-[2.2.3-trimethyl-pentyl-(3)-ester], Methyl-äthyl-tert.-butyl-carbinol-allophanat $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Benzin + etwas Alkohol). F: 134—135° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 366; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1429). Löslich in Äther, schwer löslich in Benzin.

Allophansäure-nonyl-(5)-ester, Dibutylcarbinol-allophanat $C_{11}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. F: 158° (VAVON, IWANOW, *C. r.* **177**, 454).

Allophansäure-[3-methyl-octyl-(4)-ester], Butyl-sek.-butyl-carbinol-allophanat $C_{11}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. F: 160° (VAVON, IWANOW, *C. r.* **177**, 454).

Allophansäure-[α-äthyl-α-propyl-butyl-ester], Äthyl-dipropyl-carbinol-allophanat $C_{11}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(C_2H_5)(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Benzin und Benzol). F: 124° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 369, 382; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1429).

Allophansäure-[γ-propyl-hexyl-ester], [γ-Propyl-hexyl]-allophanat $C_{11}H_{22}O_3N_2$ $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 133° bis 134° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 394; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1713). Fast unlöslich in wasserfreiem Äther.

Allophansäure-[3.5-dimethyl-heptyl-(4)-ester], Di-sek.-butyl-carbinol-allophanat $C_{11}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH[CH(CH_3)(C_2H_5)]_2$. F: 163° (VAVON, IWANOW, *C. r.* **177**, 454).

Allophansäure-[2.6-dimethyl-octyl-(8)-ester], Tetrahydrogeranyl-allophanat $C_{12}H_{24}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzin + Alkohol). F: 117° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 397; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1713).

Allophansäureallylester, Allylallophanat $C_5H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ (E I 33). Beim Erhitzen auf 180° entstehen Allylalkohol und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Allophansäure-[buten-(1)-yl-(3)-ester], [α-Methyl-allyl]-allophanat, Methylvinylcarbinol-allophanat $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 151—152° (DELABY, *C. r.* **175**, 969; *A. ch.* [9] **19**, 297; *Bl.* [4] **33**, 620).

Allophansäure-[penten-(1)-yl-(3)-ester], Äthylvinylcarbinol-allophanat $C_7H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153° (DELABY, *C. r.* **175**, 969; *A. ch.* [9] **19**, 298; *Bl.* [4] **33**, 621), 155° (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 189). Löslichkeit bei 18°: 1,660 g in 100 cm³ Alkohol; 0,565 g in 100 cm³ Äther (G.). — Beim Erhitzen auf 180—190° entstehen Äthylvinylcarbinol und Cyanursäure (G.).

Allophansäure-β-pentenylester, [γ-Äthyl-allyl]-allophanat $C_7H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_2H_5$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther + Petroläther). F: 157—157,5° (DELABY, *C. r.* **176**, 1900; *A. ch.* [9] **20**, 209).

Allophansäure-[penten-(2)-yl-(4)-ester], [α.γ-Dimethyl-allyl]-allophanat $C_7H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH_3$. Nadeln. F: 158—159° (DELABY, MOREL, *Bl.* [4] **39**, 222).

Allophansäure-[hexen-(1)-yl-(3)-ester], Propylvinylcarbinol-allophanat $C_8H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. F: 139,5—140° (DELABY, *C. r.* **175**, 969; *A. ch.* [9] **19**, 298; *Bl.* [4] **33**, 621).

Allophansäure-[hepten-(1)-yl-(3)-ester], Butylvinylcarbinol-allophanat $C_9H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_3H_7)\cdot CH:CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 156,5° bis 157° (DELABY, *C. r.* **175**, 969; *A. ch.* [9] **19**, 299; *Bl.* [4] **33**, 621).

Allophansäure-[2-methyl-hepten-(2)-yl-(4)-ester], Propylisocrotylcarbinol-allophanat $C_{10}H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:C(CH_3)_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 171° (GRIGNARD, DUBIEN, *A. ch.* [10], **2**, 316).

Allophansäure-[2-methyl-hepten-(2)-yl-(6)-ester], [2-Methyl-hepten-(2)-yl-(6)]-allophanat $C_{10}H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. F: 99—100° (DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 354).

Allophansäure-[2.2.3-trimethyl-penten-(3)-yl-(5)-ester], [γ-Methyl-γ-tert.-butyl-allyl]-allophanat $C_{10}H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_3$. Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 180—181° (korr.) (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 400; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1713). Löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzin.

Allophansäure-[2.2.3-trimethyl-penten-(4)-yl-(3)-ester], Methyl-tert.-butyl-vinyl-carbinol-allophanat $C_{10}H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(CH:CH_2)\cdot C(CH_3)_3$. Nadeln (aus Benzin + Alkohol). F: 167—168° (Zers.) (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 380; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1553). Schwer löslich in Benzin und Äther, ziemlich leicht in Alkohol.

Allophansäure-[γ.γ-dipropyl-allylester], [γ.γ-Dipropyl-allyl]-allophanat $C_{11}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 147—148° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 394; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1713).

Allophansäure-[α.α-dipropyl-allylester], Dipropylvinylcarbinol-allophanat $C_{11}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH:CH_2)(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Benzin). F: 112° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 381; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1553). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Allophansäure-d-citronellylester, d-Citronellyl-allophanat $C_{12}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. F: 105—106° (korr.) (DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 362).

Allophansäure-dl-citronellylester, dl-Citronellyl-allophanat $C_{12}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. Krystalle aus Ligroin (GRIGNARD, ESCOURROU, *Bl.* [4] **37**, 544), aus Petroläther (E., *Bl.* [4] **43**, 1208) oder aus Ligroin + Alkohol (DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 404). F: 105—106° (korr.) (D.), 111—111,5° (G., E.), 112,5—113,5° (E.).

Allophansäureoleylester, Oleylallophanat $C_{20}H_{38}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot [CH_2]_8\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. F: 135° (FRANÇOIS, *Bl. Mat. grasses Marseille* **1929**, 198; *C.* **1929** II, 2278; vgl. ANDRÉ, F., *C. r.* **185**, 281).

Allophansäure-[3-methyl-hexin-(1)-yl-(3)-ester], Methylpropylacetylenylcarbinol-allophanat $C_9H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot C:CH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 133° (LOCQUIN, SUNG, *Bl.* [4] **35**, 604).

Allophansäure-[3-äthyl-pentin-(1)-yl-(3)-ester], Diäthylacetylenylcarbinol-allophanat $C_9H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C:CH$. Nadeln (aus Alkohol + Benzin). F: 130—131° (LOCQUIN, SUNG, *Bl.* [4] **35**, 601).

Allophansäure-[2.3-dimethyl-pentin-(4)-yl-(3)-ester], Methylisopropylacetylenylcarbinol-allophanat $C_9H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C:CH)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (LEERS, *Bl.* [4] **39**, 422).

Allophansäure-[3-methyl-heptin-(1)-yl-(3)-ester], Methylbutylacetylenylcarbinol-allophanat $C_{10}H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C:CH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (LEERS, *Bl.* [4] **39**, 422).

Allophansäure-[2.4-dimethyl-hexin-(5)-yl-(4)-ester], Methylisobutylacetylenylcarbinol-allophanat $C_{10}H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C:CH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Amorphes Pulver (aus Benzin + Alkohol). F: 114° (LEERS, *Bl.* [4] **39**, 423).

Allophansäure-[2.2.3-trimethyl-pentin-(4)-yl-(3)-ester], Methyl-tert.-butyl-acetylenyl-carbinol-allophanat $C_{10}H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C:CH)\cdot C(CH_3)_3$. Nadeln (aus Benzin mit etwas Alkohol). F: 156° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 363; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1429).

Allophansäure-[3-methyl-octin-(1)-yl-(3)-ester], Methyl-n-amyl-acetylenyl-carbinol-allophanat $C_{11}H_{18}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C:CH)\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin + Alkohol). F: 120° (LEERS, *Bl.* [4] **39**, 423).

Allophansäure-[3-propyl-hexin-(1)-yl-(3)-ester], Dipropylacetylenylcarbinol-allophanat $C_{11}H_{18}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C:CH$. Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 143° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 367; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1429).

Allophansäure-[2.6-dimethyl-octin-(7)-yl-(6)-ester], Methylisohexylacetylenyl-carbinol-allophanat $C_{12}H_{20}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C(CH_3)(C:CH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Benzin + Alkohol). F: 114—115° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 370; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1428). — Löslich in Äther und Benzol.

Allophansäuregeranylester, Geranylallophanat $C_{12}H_{20}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. Gibt beim Erhitzen auf 180—200° Kohlendioxyd, Ammoniak, Cyanursäure, Anhydrogeraniol und eine braune viscose Flüssigkeit, aus der durch Verseifung Geraniol erhalten werden kann (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 193).

Kohlensäure-amid-ureid, Biuret $C_2H_5O_2N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 70; E I 33). Für die von Biuret abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $\overset{1}{H_2N}\cdot\overset{2}{CO}\cdot\overset{3}{NH}\cdot\overset{4}{CO}\cdot\overset{5}{NH_2}$. — *B.* Entsteht aus Cyansäure und Harnstoff in wäßr. Lösung (FEARON, *Biochem. J.* **17**, 88). Beim Erwärmen von Dicyanamid-hydrochlorid mit Wasser (SHORT, *Chem. N.* **126**, 101; *C.* **1923** I, 1426; MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 1000). Aus dem Natriumsalz des Dicyanamids beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 21). In geringer Menge beim Erhitzen von Nitroharnstoff auf ca. 160° (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* 1795). Beim Erhitzen von Nitrobiuret mit starkem Ammoniak im Rohr auf 100° (D., B.). Durch Kochen von Allantoxaidin (Syst. Nr. 3614) mit Wasser oder Säuren, neben Ameisensäure (PONOMAREW, Ж. **11** [1879], 47; *B.* **11** [1878], 2157; BILTZ, ROBL, *B.* **54**, 2446) oder beim Aufbewahren von Allantoxaidin mit einer wäßr. Lösung von unterbromiger Säure, neben Cyanursäure (B., R.). Durch Kochen von 5-Oxy-5-bromamino-hydantoin mit Wasser, neben Cyanursäure (B., R.). — Piezoelektrisches Verhalten: HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 254; *C.* **1929** I, 1893. Magnetischer Susceptibilitätsmodul der CO-Gruppe: PASCAL, *C. r.* **182**, 216. — Einw. von salpetriger Säure in Gegenwart von Eisessig oder von verd. Salzsäure: PLIMMER, *Soc.* **127**, 2655; in Gegenwart von 2n-Salzsäure wird auch das dritte N-Atom angegriffen. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 80—85° und nachfolgenden Schütteln mit Benzaldehyd und verd. Salzsäure Benzalaminobiuret (E I 7, 126) (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88** [1913], 314). Einw. von Diazomethan: HERZIG, *H.* **117**, 25. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Chlorwasserstoff unter Druck auf 140—145° Allophansäureäthylester (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 510). Gibt beim Erwärmen mit Nitrobiuret und Wasser Tetruret (D., B.). Wird durch Magen- und Sojabohnen-Urease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230; vgl. dagegen TAKEUCHI, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **1** [1909], 1). — Über den Vorgang bei der Lösung von Biuret in wäßr. Lösungen von Kupferbasen vgl. TRAUBE, *B.* **55**, 1907. — $KC_2H_4O_2N_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumamid auf überschüssiges Biuret in flüssigem Ammoniak (BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 100). Niederschlag. Unlöslich in flüssigem Ammoniak. — $K_3C_2H_2O_2N_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Kaliumamid auf Biuret in flüssigem Ammoniak (BL.). Gelatinöser Niederschlag. Unlöslich in flüssigem Ammoniak. — $[Cu(NH_3)_4][Cu(C_2H_3O_2N_3)_2]+3H_2O$. Rotviolette Prismen (aus wäßr. Ammoniak) (TRAUBE, *B.* **55**, 1911). Gibt an der Luft leicht etwas Ammoniak ab. — $[Ag(NH_3)_2]_2[Cu(C_2H_3O_2N_3)_2]+6H_2O$. Granatrote Prismen (aus ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung). Gibt an der Luft leicht Ammoniak ab. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (T., *B.* **56**, 1654). — Triäthylsulfoniumcupribiuret $[(C_2H_5)_3S]_2[Cu(C_2H_3O_2N_3)_2]+4H_2O$. Rote Krystalle (aus Wasser) (T., WOLFF, *B.* **60**, 46). Löslich in Alkohol mit blauroter Farbe. — Silberdiamminnickelbiuret $[Ag(NH_3)_2]_2[Ni(C_2H_3O_2N_3)_2]+6H_2O$. Gelbe Krystalle (T., W.).

H 71, Z. 28 v. o. statt: „DACCOMO" *lies:* „PELLIZZARI, CUNEO".

Harnstoff-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester, N.N'-Dicarbäthoxy-harnstoff, Carbonyldiurethan $C_7H_{12}O_5N_2$ = $CO(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 72; E I 34). Liefert mit kaltem konzentriertem Ammoniak oder auch beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° Allophansäureäthylester, Urethan, Harnstoff, Spuren Biuret und eine geringe Menge Cyanursäure(?) (BASTERFIELD, WOODS, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 2947). Bei der Einw. von wäßr. 33%igem Äthylamin erhält man Allophansäureäthylester, der aber bei längerer Einw. allmählich verschwindet, ferner N-Äthyl-urethan, Harnstoff und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 155° (B., W., WH.).

Kohlensäurediureid, N.N'-Bis-aminoformyl-harnstoff, Carbonyldiharnstoff, Triuret $C_3H_6O_3N_4$ = $CO(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$ (H 72; E I 35). Für die von Triuret abgeleiteten

Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $H_2\overset{1}{N}\cdot\overset{2}{C}O\cdot\overset{3}{N}H\cdot\overset{4}{C}O\cdot\overset{5}{N}H\cdot\overset{6}{C}O\cdot\overset{7}{N}H_2$. — *B.* Durch Kochen von Harnsäure mit Wasserstoffperoxyd in neutraler (BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106**, 138) oder ammoniakalischer Lösung (SCHITTENHELM, WARNAT, *H.* **171**, 176). Bei der elektrochemischen Oxydation von Allantoin in wäßr. Lithiumcarbonat-Lösung an einer Bleidioxydanode, neben Harnstoff (FICHTER, KERN, *Helv.* **9**, 430). In sehr geringer Menge bei tagelangem Stehenlassen von Allantoin mit Wasserstoffperoxyd in schwach alkalischer Lösung (SCH., W.). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 231° (B., SCH.), bei 232—234° (F., K.). — Beständig gegen Kochen mit 5%iger Salzsäure und mit verd. Ammoniak (SCH., W.). — Wird nach intravenöser Injektion beim Hunde im Harn zu 78%, beim Menschen zu 38—46% wiedergefunden (SCH., W.). — $KC_3H_5O_3N_4$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Kaliumamid und Carbonyldibarnstoff in flüssigem Ammoniak (BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 101). Mikrokrystalliner Niederschlag. Unlöslich in flüssigem Ammoniak. — $K_2C_3H_4O_3N_4$. *B.* Durch Einw. eines Überschusses von Kaliumamid auf Carbonyldiharnstoff in flüssigem Ammoniak (BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 101). Mikrokrystalliner Niederschlag. Unlöslich in flüssigem Ammoniak.

Iminodicarbonsäure-diureid, Tetruret $C_4H_7O_4N_5 = NH(CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$ (H 73). *B.* Beim Erwärmen von Biuret und Nitrobiuret in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1805). — Krystalle (aus Wasser). F: 186,2—187,1°.

Chlorharnstoff $CH_3ON_2Cl = H_2N\cdot CO\cdot NHCl$ (E I 35). Liefert mit gewöhnlichem Amylen in saurer Lösung Trimethyläthylenchlorhydrin; reagiert analog mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen (DETOEUF, *Bl.* [4] **31**, 170). Über Reaktion mit Aldehyden vgl. OTTENSOOSER, *Bl.* [4] **45**, 1013. Gibt bei der Einw. auf Äthylidenaceton in verd. Essigsäure Äthylidenaceton-chlorhydrin; reagiert analog mit weiteren ungesättigten Ketonen (PASTUREAU, BADER, *C. r.* **182**, 527; *Roczniki Chem.* **7** [1927], 89, 105).

N'-Chlor-N-butyliden-harnstoff(?) $C_5H_9ON_2Cl = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO\cdot NHCl(?)$. *B.* Durch Einw. einer wäßr. Chlorharnstoff-Lösung auf Butyraldehyd (OTTENSOOSER, *Bl.* [4] **45**, 1015). — Amorph. F: 144°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Alkohol.

Isobutyliden-harnstoff-[ω-chlor-harnstoff] (?) $C_6H_{13}O_2N_4Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH\cdot(NH\cdot CO\cdot NHCl)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2(?)$. *B.* Durch Einw. einer wäßr. Chlorharnstoff-Lösung auf Isobutyraldehyd (OTTENSOOSER, *Bl.* [4] **45**, 1015). — Amorph. F: 151°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. — Gibt mit siedender 5%iger alkoholischer Kalilauge die Verbindung $C_6H_{12}O_2N_4$.

Verbindung $C_6H_{12}O_2N_4$ $\left(\text{vielleicht } (CH_3)_2CH\cdot CH\langle{NH\cdot CO\cdot NH \atop NH\cdot CO\cdot NH}\rangle\right)$. *B.* Durch Einw. von siedender 5%iger Kalilauge auf Isobutyliden-harnstoff-[ω-chlor-harnstoff] (OTTENSOOSER, *Bl.* [4] **45**, 1015). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229—230°.

N'-Chlor-N-isoamyliden-harnstoff(?) $C_6H_{11}ON_2Cl = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot CO\cdot NHCl(?)$. *B.* Durch Einw. einer wäßr. Chlorharnstoff-Lösung auf Isovaleraldehyd (OTTENSOOSER, *Bl.* [4] **45**, 1015). — Amorph. F: 173,5°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Alkohol.

5-Chlor-1-propyliden-biuret(?) $C_5H_8O_2N_3Cl = C_2H_5\cdot CH:N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NHCl(?)$. *B.* Durch Einw. einer wäßr. Chlorharnstoff-Lösung auf Propionaldehyd (OTTENSOOSER, *Bl.* [4] **45**, 1015). — Amorph. F: 140°. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Alkohol.

N.N'-Dichlor-harnstoff $CH_2ON_2Cl_2 = CO(NHCl)_2$ (H 73; E I 35). Bei Einw. von starker Ammoniak-Lösung oder von Natronlauge entstehen 4-Amino-urazol (Syst. Nr. 3888), Stickstoff und wenig Kohlenoxyd (HURTLEY, *Biochem. J.* **15**, 16). Scheidet aus Alkalibromiden und -jodiden 2 Atome Brom bzw. Jod aus (LICHOSCHERSTOW, Ж. **61**, 1025; *C.* **1930** I, 1294). Liefert mit Phenol in verd. Salzsäure Chlor-Substitutionsprodukte des Phenols und Harnstoff (L., Ж. **61**, 1019; *C.* **1930** I, 1294), mit Phenol und Kaliumbromid in Wasser Brom-Substitutionsprodukte des Phenols und Harnstoff (L.).

N'-Brom-harnstoff-N-carbonsäureäthylester, γ-Brom-allophansäure-äthylester $C_4H_7O_3N_2Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot NHBr$. *B.* Bei der Einw. von absol. Alkohol auf eine auf —80° abgekühlte Lösung von Bromoxycyan in Äthylchlorid (BIRCKENBACH, LINHARD, *B.* **62**, 2275). — Nadeln (aus Toluol). F: 117°. — Liefert beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder beim Übergießen mit verdünnter schwefliger Säure Allophansäureäthylester.

O-Methyl-isoharnstoff $C_2H_6ON_2 = H_2N \cdot C(O \cdot CH_3):NH$ (H 73; E I 35). $D_4^{58,3}$: 1,0867 (v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* **122**, 248). $n_\alpha^{58,3}$: 1,4606; $n_{He}^{58,3}$: 1,4638; $n_\beta^{58,3}$: 1,4715.

O-Methyl-N-chloracetyl-isoharnstoff $C_4H_7O_2N_2Cl = H_2N \cdot C(O \cdot CH_3):N \cdot CO \cdot CH_2Cl$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Chloracetylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3178). — Öl. — $C_4H_7O_2N_2Cl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 183°.

O-Methyl-isoharnstoff-N-carbonsäurepropylester $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Chlorameisensäure-propylester in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3178). — Krystalle (aus Ligroin). F: 36—37°. — Geht bei Einw. von Chlorwasserstoff in Äther in Allophansäurepropylester über.

O-Methyl-isoharnstoff-N-carbonsäurebutylester $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Chlorameisensäure-butylester in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3178). — F: 32°.

O-Methyl-isoharnstoff-N-carbonsäureisoamylester $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C(O \cdot CH_3):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Chlorameisensäure-isoamylester in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3178). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93°. — Geht bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther in Allophansäureisoamylester über.

O-Äthyl-isoharnstoff $C_3H_8ON_2 = H_2N \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$ (H 74; E I 36). *B.* In geringer Menge neben Dipikrylsulfid beim Behandeln von Pikrylchlorid in Alkohol mit Thioharnstoff in Gegenwart von Calciumcarbonat (GIUA, DE FRANCISCIS, *Ann. Chim. applic.* **15**, 143; *C.* **1926** I, 225). — $D_4^{18,8}$: 1,0571 (v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* **122**, 248). $n_\alpha^{18,8}$: 1,4688; $n_{He}^{18,8}$: 1,4720; $n_\beta^{18,8}$: 1,4794; $n_\gamma^{18,8}$: 1,4856. — Physiologische Wirkung: BASTERFIELD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **20**, 453; *C.* **1923** I, 1048.

O-Äthyl-N-acetyl-isoharnstoff $C_5H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. Physiologische Wirkung: BASTERFIELD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **20**, 453; *C.* **1923** I, 1048.

O-Äthyl-N-chloracetyl-isoharnstoff $C_5H_9O_2N_2Cl = H_2N \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot CO \cdot CH_2Cl$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Chloracetylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3179). — Dickflüssiges Öl. — $C_5H_9O_2N_2Cl + HCl$. F: 140°.

O-Äthyl-N-[α-brom-propionyl]-isoharnstoff $C_6H_{11}O_2N_2Br = H_2N \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid und α-Brom-propionylchlorid in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3179). — Öl, das sich bei der Vakuumdestillation zersetzt. Verwandelt sich nach einigen Monaten langsam in weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 141°, die in Äther unlöslich, in warmem Alkohol löslich sind.

O-Äthyl-isoharnstoff-N-carbonsäureäthylester, O-Äthyl-N-carbäthoxy-isoharnstoff $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$ bzw. desmotrope Form. Krystalle. F: 39° (BASTERFIELD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **20**, 454; *C.* **1923** I, 1048). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Kohlenwasserstoffen und fetten Ölen, schwer in Wasser. — Physiologische Wirkung: B.

O-Äthyl-isoharnstoff-N-carbonsäurepropylester $C_7H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Chlorameisensäure-propylester in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3179). — Öl, das bei starker Kühlung fest wird.

O-Äthyl-isoharnstoff-N-carbonsäurebutylester $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff und Chlorameisensäure-butylester in Äther + Kalilauge (BASTERFIELD, WOODS, WRIGHT, *Am. Soc.* **48**, 2374). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und pflanzlichen Ölen. — Physiologische Wirkung: BA., W., WR.

O-Äthyl-isoharnstoff-N-carbonsäureisoamylester $C_9H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid und Chlorameisensäure-isoamylester in Äther bei Gegenwart von konz. Alkalilauge (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3179). — Öl. F: —10°.

O-Äthyl-isoharnstoff-N-carbonsäureamid, O-Äthyl-isobiuret $C_4H_9O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Natriumdicyanamid beim Einleiten von überschüssigem Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung unter Kühlung (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 24). — Würfelähnliche Krystalle (aus

Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, weniger in Benzol. — $C_4H_9O_2N_3 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich.

O-Äthyl-isoharnstoff-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester, O-Äthyl-N.N'-dicarbäthoxy-isoharnstoff $C_9H_{16}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 74). Süßlich riechendes Öl (BASTERFIELD, PAYNTER, *Am. Soc.* **48**, 2178). Siedet bei 8 mm Druck zwischen 140° und 150° unter Zersetzung. — Physiologische Wirkung: B., P.

O-Propyl-isoharnstoff $C_4H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5):NH$. *B.* Bei Einw. von Chlorwasserstoff auf eine Lösung von Cyanamid in Propylalkohol bei 0° (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3179). — Hellgelbes Öl von abscheulichem, durchdringendem Geruch.

O-Butyl-isoharnstoff $C_5H_{12}ON_2 = H_2N \cdot C(O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3):NH$. *B.* Bei 1 Monat langer Einw. der berechneten Menge Chlorwasserstoff auf eine Lösung von Cyanamid in viel Butylalkohol (BASTERFIELD, WHELEN, *Am. Soc.* **49**, 3180). [GOTTFRIED]

Kohlensäure-amid-nitril, Cyanamid bzw. **Carbodiimid** $CH_2N_2 = H_2N \cdot CN$ bzw. $HN:C:NH$ (H 74; E I 36). Zur Konstitution vgl. FRANSSEN, *Bl.* [4] **43**, 177; SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 138.

Bildung und Darstellung.

Beim Erhitzen von Carbäthoxycyanamid mit Ammoniumsalzen in Alkohol auf 100° oder mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 110° (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 512). Beim Schmelzen von Dicyandiamid (WERNER, BELL, *Soc.* **117**, 1133). — Beim Erhitzen von Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Calciumcarbonat in Ammoniak-Atmosphäre (FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 496) oder von Erdalkalicarbonaten in Gegenwart von Ammoniak und Kohlenoxyd auf 630—700° (CARO, FRANK, D. R. P. 467479; *C.* **1928** II, 2751; *Frdl.* **16**, 283) erhält man die entsprechenden Alkali- und Erdalkalicyanamide. Dinatriumcyanamid bildet sich bei Einw. von Natriumazid auf schmelzendes Natriumcyanid (FRANKLIN, *J. phys. Chem.* **27**, 172). Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von Acetamidin mit Kaliumamid, neben Methan, und bei analogen Reaktionen, neben den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, aus den Kaliumsalzen von Propionamidin, Butyramidin, n-Valeramidin, Isocapronamidin und Benzamidin; das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Benzonitril mit Natriumamid im Rohr auf 250° (CORNELL, *Am. Soc.* **50**, 3317). Das Silbersalz erhält man durch Behandeln von Guanidincarbonat mit überschüssigem Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure, Kochen der neutralisierten oder schwach essigsauren Lösung und Versetzen mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (PELLIZZARI, *G.* **51** I, 227). Calciumcyanamid entsteht neben Calciumcarbid beim Erhitzen von Calciumnitrid mit Zuckerkohle bis zur Rotglut (KRASE, YEE, *Am. Soc.* **46**, 1363) oder mit überschüssigem Achesongraphit im geschlossenen Stahlrohr auf 800—1100° (KADLEC-FLECK, *C. r.* **188**, 562) sowie beim Glühen von Calciumferrocyanid (PINCASS, *Ch. Z.* **46**, 661; *C.* **1922** III, 1039). Wärmetönung der Reaktion: $Ca_3N_2 + 3C + 2N_2 = 3\,CaCN_2$: KRASE, YEE, *Am. Soc.* **46**, 1365. Über den Verlauf der Bildung von Bariumcyanamid durch Erhitzen von Bariumcarbonat mit Achesongraphit, Holzkohle oder Koks im Stickstoffstrom auf 1100—1600° vgl. ASKENASY, GRUDE, *Z. El. Ch.* **28**, 137; SCHWEITZER, *Z. El. Ch.* **32**, 98. Durch Zusatz von Eisen oder Nickel wird die Bildung aus Bariumcarbonat, Holzkohle und Stickstoff bei 1300—1400° begünstigt (ASKENASY, *Z. El. Ch.* **32**, 216).

Technische *Darstellung* von Kalkstickstoff aus Calciumcarbid und Stickstoff: LANG, D. R. P. 319798; *C.* **1920** IV, 38; EHRLICH, *Z. El. Ch.* **28**, 529; DOLCH, *Z. El. Ch.* **32**, 68; BASSEREAU, *J. Four électr.* **38**, 153; *C.* **1929** II, 1198. Gleichgewicht der Reaktion: $CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C$ zwischen 960° und 1260°: FRANCK, HEIMANN, *Z. El. Ch.* **33**, 469. Wärmetönung der Reaktion $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$: FR., HOCHWALD, *Z. El. Ch.* **31**, 583; EHRLICH, *Z. El. Ch.* **32**, 187; KRASE, YEE, *Am. Soc.* **46**, 1365; KAMEYAMA, *Chem. Abstr.* **15** [1921], 1110; KA., OKA, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 163; *C.* **1927** II, 1548. — Zur Darstellung von reinem Calciumcyanamid erhitzt man 70 Tle. Dicyandiamid und 30 Tle. Calciumoxyd 15—20 Minuten auf 900—920° im Stickstoffstrom (YASUDA, *Technol. Rep. Tôhoku Univ.* **4**, 157; *C.* **1925** II, 1422; vgl. KAMEYAMA, zit. bei Y., *Technol. Rep. Tôhoku Univ.* **4**, 153), oder man erhitzt Calciumcarbonat im indifferenten Gasstrom auf 750—850°, erhitzt weiter im Blausäurestrom und kühlt im indifferenten Gasstrom ab; bei Anwendung von Magnesiumoxyd erhält man Magnesiumcyanamid (S. 67) (Stickstoffwerke, FRANCK, HEIMANN, D. R. P. 481790; *Bräuer-D'Ans*, Bd. IV [Berlin 1935], S. 1473; FR., HEI., *Z. El. Ch.* **33**, 470).

Literaturangaben und Patentzusammenstellungen über die Darstellung von Cyanamidsalzen und von Kalkstickstoff finden sich in *Bräuer-D'Ans*, Bd. II [Berlin 1925], S. 1102, 1105, 1153ff.; Bd. III [Berlin 1930], S. 663, 701ff.; Bd. IV [Berlin 1935], S. 1326, 1337, 1460ff.; Bd. V [Berlin 1940], S. 1309, 1313, 1385ff. — Weitere Literatur: F. A. ERNST,

Fixation of atmospheric nitrogen [London 1928], S. 30. — L. MAUGÉ, Les Industries de l'azote [Paris-Liége 1929], S. 582. — H. H. FRANCK, W. MAKKUS, F. JANKE, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft [AHRENS Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge] [Stuttgart 1931]. — S. TAUSS in F. HONCAMP, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II [Berlin 1931], S. 516. — HAMMON, *Rev. Prod. chim.* **29**, 145; *C.* **1926** II, 291.

Zur *Darstellung* kleiner Mengen *freien Cyanamids* setzt man das in Äther suspendierte Salz $NaCHN_2 + 2H_2O$ in der Kälte mit einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge Eisessig um und verdampft die nach mehrstündigem Schütteln erhaltene ätherische Lösung (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1469). Bei der Darstellung einer Cyanamid-Lösung aus Kalkstickstoff wird mit Kohlendioxyd unter Druck gesättigtes Wasser bei 30—35° verwandt (Comp. de l'Azote et des Fertilisants S. A., D. R. P. 476516; *C.* **1929** II, 650; *Frdl.* **16**, 305).

Physikalische Eigenschaften.

F: 43° (FRANSSEN, *Bl.* [4] **43**, 185). D_4^{57}: 1,0690 (v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* **122**, 248). Spezifische Wärme c_v zwischen 0° und 39°: 0,547 cal/g (PADOA, *G.* **50** II, 316; *R. A. L.* [5] **29** II, 201). n_α^{57}: 1,4350; n_{He}^{57}: 1,4378; n_β^{57}: 1,4445 (v. AU., E., *Ph. Ch.* **122**, 248). Zur Refraktionsangabe von COLSON (*Soc.* **111**, 556) vgl. v. AU., E., *Ph. Ch.* **124**, 464. Ultraviolettabsorptionsspektrum in Äther und Alkohol: FRANSSEN, *Bl.* [4] **43**, 186. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* **49**, 2164. Ionenbeweglichkeiten bei 25°: KAMEYAMA, *Trans. am. electroch. Soc.* **40** [1921], 134. Elektrolytische Dissoziationskonstante (als Säure) k bei 25° (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Hydrolysegrad des Natriumsalzes): $5,42 \times 10^{-11}$ (KAMEYAMA, *Trans. am. electroch. Soc.* **40**, 134; *C.* **1923** I, 1426). Dissoziationskonstante (als Base) k bei 25°: $2,5 \times 10^{-15}$ (ermittelt durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat) (GRUBE, MOTZ, *Ph. Ch.* **118**, 152).

Chemisches Verhalten.

Cyanamid ist in äther. Lösung beständig (FRANSSEN, *Bl.* [4] **43**, 186; TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1469). Kalkstickstoff, mit Natronkalk und Kupferoxyd, Nickeloxyd oder Silberpulver gemischt, gibt beim Überleiten von trockner Luft unterhalb 200° allmählich, schneller bei 400—450° Nitrit und Nitrat; man erhält ferner Nitrit und Nitrat aus Kalkstickstoff und Natriumperoxyd nach lokalem Anwärmen oder aus Kalkstickstoff und Bariumperoxyd bei 60—80° (K. A. HOFMANN, Mitarb., *B.* **59**, 206, 209, 211). Das Maximum der Bildung von Ammoniak beim Erhitzen von Calciumcyanamid mit Wasserstoff liegt bei ca. 600°, das der Bildung von Blausäure bei 650° (BOBROWNICKI, *Przem. chem.* **8**, 11; *C.* **1924** II, 1740). Beim Überleiten von Chlor über festes Cyanamid erhält man ein gelbes, in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigsäure und Alkalilaugen unlösliches Produkt, das sich erst bei hoher Temperatur zersetzt; beim Einleiten von Chlor in wäßr. Cyanamid-Lösung entsteht ein zu Tränen reizendes Produkt, das beim Erhitzen rötliche Dämpfe entwickelt, die sich zu einer roten explosiven Flüssigkeit kondensieren lassen; erfolgt das Einleiten von Chlor in Gegenwart von Zinkoxyd, so bildet sich ein gelber, in der Hitze explosiver Niederschlag (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 998). Beim Zufügen von Brom zu der Lösung des Natriumsalzes in wenig Wasser unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumcyanid entsteht das Natriumsalz des Cyanharnstoffs (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 25). Beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über Calciumcyanamid bei ca. 700° erhält man Kohlenstofftetrachlorid, Ammoniumchlorid und Calciumchlorid (MONTEMARTINI, LOSANA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 325; *C.* **1924** II, 1836). Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen Cyanamid und unterchloriger Säure in eiskalter wäßriger Lösung scheiden sich Krystalle aus, die bei tiefer Temperatur beständig sind, sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung einer roten Flüssigkeit zersetzen und bei 40° äußerst heftig explodieren (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 998).

Ist in verd. Essigsäure in der Kälte stundenlang haltbar (NEUBAUER, *Z. ang. Ch.* **33**, 247). Nach HETHERINGTON, BRAHAM (*Am. Soc.* **45**, 826) führt die Einw. von 0,01—1 m-Schwefelsäure auf Cyanamid bei 50° ausschließlich zu Harnstoff; andere Säuren wirken analog; bei der Einw. von 0,01—1 m-Natronlauge entstehen Harnstoff und wechselnde Mengen Dicyandiamid (vgl. hierzu GRUBE, MOTZ, *Ph. Ch.* **118**, 149). Zur quantitativen Überführung von Silbercyanamid oder Calciumcyanamid durch Salpetersäure in Harnstoff vgl. FOSSE, HAGENE, DUBOIS, *C. r.* **179**, 214, 408. Geschwindigkeit der Hydrolyse zu Harnstoff durch Salpetersäure, auch in Gegenwart von Nitraten, bei 25°: GR., SCHMID, *Ph. Ch.* **119**, 20, 29; bei 25°, 35° und 45°: SCHMID, OLSEN, *Ph. Ch.* **124**, 104. Man erhält fast ausschließlich Dicyandiamid, neben wenig Harnstoff, wenn man zu einer wäßr. Lösung von Calciumcyanamid die zur Bildung von saurem Calciumcyanamid berechnete Menge Schwefelsäure hinzufügt und auf 75° erhitzt (HE., BR., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 1061; *C.* **1924** I, 165; American Cyanamid Comp., D. R. P. 491790; *Frdl.* **16**, 301). Über die technische Darstellung von Harnstoff

aus Cyanamid oder Cyanamidsalzen s. bei Harnstoff, S. 37. In stark alkalischer Lösung stellt sich zwischen Cyanamid und Dicyandiamid oberhalb 50° ein Gleichgewicht ein, das sich mit steigender Temperatur und wachsendem Alkaligehalt nach der Seite des Cyanamids verschiebt (GR., MOTZ, *Ph. Ch.* **118**, 146). Beim Leiten von trocknem Ammoniak über festes Cyanamid erhält man unter Wärmeentwicklung eine ammoniakalische Lösung, aus der sich beim Abdunsten des Ammoniaks oder bei längerem Aufbewahren im geschlossenen Rohr bei 0° Dicyandiamid abscheidet (COUDER, *C. r.* **180**, 926). Die wäßr. Lösung von Cyanamid liefert beim Erhitzen für sich auf 180° Guanidin, neben Ammelid (Syst. Nr. 3889), Harnstoff und Dicyandiamid, bei 185° auch Ammoniumcarbonat; bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniumnitrat, einer Temperatur von 155° und einer Reaktionsdauer von 3 Stdn. wächst die Ausbeute an Guanidin, daneben erhält man Harnstoff, Dicyandiamid, Biguanid, Ammoniumcarbonat und ein nicht näher beschriebenes wasserunlösliches Produkt (BLAIR, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 850; *C.* **1924** II, 2140). Guanidin erhält man auch aus Kalkstickstoff beim Eintragen in geschmolzenes Ammoniumnitrat und Erhitzen auf 200—220° (HOFWIMMER, D. R. P. 332681; *Frdl.* **13**, 198; vgl. a. I. G. Farbenind., D. R. P. 490876; *C.* **1930** II, 466; *Frdl.* **16**, 313) oder beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniumcarbonat-Lösung im Rohr auf 110° (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 446; *C.* **1927** I, 2295). Die von E. SCHMIDT (*Ar.* **254** [1916], 630) angegebene Bildung von Guanidin aus Cyanamid und verd. Ammoniak bei 100° kann nach BLAIR, BRAHAM (*Ind. Eng. Chem.* **16** [1924], 850) durch die Analysenmethode von E. SCHMIDT vorgetäuscht sein. Über die Umsetzung von Kalkstickstoff mit Schwefelwasserstoff zu Thioharnstoff vgl. noch DE HAËN A.G., UHDE, D. R. P. 408662; *C.* **1925** I, 1806; *Frdl.* **14**, 357; GIUA, DE FRANCISCIS, *Ann. Chim. applic.* **15**, 142; *C.* **1926** I, 225. Reaktion mit Natriumarsenit in siedendem Wasser: GUTMANN, *B.* **54**, 1412.

Während aus Dinatriumcyanamid und Methyljodid in absol. Alkohol Dimethylcyanamid entsteht (TRAUBE, ENGELHARDT, *B.* **44**, 3149), liefert das Salz $NaCHN_2 + 2H_2O$ mit Methyljodid in absol. Methanol, zuletzt auf dem Wasserbad, außer Dimethylcyanamid noch N-Methyl-N-guanyl-harnstoff und Tetramethylammoniumjodid; bei der analogen Umsetzung mit Äthylbromid erhält man Diäthylcyanamid und $N^2.N^4$-Diäthyl-melamin (Syst. Nr. 3889) (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1466). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf wäßr. Lösungen des Mononatriumsalzes entsteht Methylcyanamid (TR., K., SCH., *Z. ang. Ch.* **39**, 1468). Cyanamid liefert mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in verd. Alkohol 2.4-Dinitrophenylcyanamid; mit 2.4.5-Trinitro-toluol in verd. Alkohol bei 50—55° erhält man [4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-cyanamid, mit 2.3.4-Trinitro-toluol unter gleichen Bedingungen hauptsächlich eine gelbe unschmelzbare Substanz sowie ein Produkt, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in [2.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-harnstoff übergeht (GIUA, PETRONIO, *J. pr.* [2] **110**, 300). Beim Einleiten von überschüssigem Methylmercaptan in eine ziemlich konzentrierte absolut-ätherische Lösung von Cyanamid unter Kühlung mit Kältemischung und vorsichtigem Erwärmen auf Zimmertemperatur entsteht S-Methyl-isothioharnstoff (ARNDT, *B.* **54**, 2240). Beim Behandeln von wäßr. Dinatriumcyanamid-Lösung in der Kälte oder wäßr. Calciumcyanamid-Lösung in der Wärme mit Glykolchlorhydrin erhält man Oxazolidon-(2)-imid (Syst. Nr. 4271) (FROMM, HONOLD, *B.* **55**, 906; FR., *A.* **442**, 131, 139); dieselbe Verbindung entsteht aus Dinatriumcyanamid und Äthylenoxyd in wäßr. Lösung unter Kühlung (FR., *A.* **442**, 139). Natriumcyanamid reagiert analog mit Propylen-α-chlorhydrin (FR., KAPELLER-ADLER, *A.* **467**, 254), mit Glycerin-α-monochlorhydrin oder Glycid (FR., *A.* **442**, 143) und Glycerin-α.α'-dichlorhydrin oder Epichlorhydrin (FR., *A.* **442**, 142).

Beim Erhitzen von Calciumcyanamid mit Calciumcyanid und Wasser unter Druck erhält man neben Ammoniak Calciumformiat und Calciumoxalat (American Cyanamid Co., D. R. P. 468807; *Frdl.* **16**, 203). Mononatriumcyanamid liefert mit dem Natriumsalz der Chloressigsäure in Wasser auf dem Wasserbad Cyanaminoessigsäure (Syst. Nr. 364); in geringerer Ausbeute erhält man Cyanaminoessigsäure beim Behandeln von Dinatriumcyanamid mit Chloressigsäure in Wasser unter mäßiger Kühlung, neben viel Dicyandiaminoessigsäure (Syst. Nr. 364), wenig Melidoessigsäure (Syst. Nr. 3889) und sehr wenig Hydantoin(?) (FROMM, *A.* **442**, 144, 147; **447**, 259). Das getrocknete neutrale Silbersalz gibt bei vorsichtigem Eintragen in eine eiskalte Chlorcyan-Lösung das Silberchlorid-Doppelsalz des Dicyanamids (S. 69) (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 999). Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Bromcyan in geringem Überschuß in wäßr. Lösung unter Kühlung das Natriumsalz des Dicyanamids, in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat erhält man daneben das Natriumsalz des O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoffs (S. 68), bei einem starken Überschuß an Bromcyan freien O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoff (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 14, 23). Cyanamid liefert beim Behandeln mit Glycinäthylester in Gegenwart von wenig Guanidin 4-Oxo-2-imino-imidazolidin (Syst. Nr. 3587) (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **173**, 59). Liefert beim Erhitzen mit 3 Mol Resorcin auf 170° Dicyandiamid und Resaurin (SHORT, SMITH, *Soc.* **121**, 1805).

Beim Erwärmen von Cyanamid mit Methylamin-hydrochlorid in Alkohol auf 60—70° (TATARINOW, *J.* **1879**, 333; vgl. ERLENMEYER, *B.* **3** [1870], 896) oder bei 10-stdg. gelindem Kochen von Mononatriumcyanamid mit Methylamin-hydrochlorid in wäßr. Lösung (FROMM,

A. **442**, 149) entsteht Methylguanidin. Cyanamid reagiert analog mit Isoamylamin (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 831) und mit 4-Amino-2-methyl-buten-(2) (SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2278). Die Lösung von 1 Mol Cyanamid und 2 Mol Methylisocyanat in absol. Äther liefert bei allmählichem Behandeln mit Triäthylphosphin unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung und 12-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur Bis-[methylaminoformyl]-cyanamid (Syst. Nr. 335) (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 141). Liefert mit N.N'.N''-Triphenyl-guanidin in Benzol + Äther 1.2.3-Triphenyl-biguanid $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (Syst. Nr. 1643), mit N.N'.N''-Trimethyl- oder N.N'.N''-Tris-[4-äthoxy-phenyl]-guanidin tritt nur Polymerisation des Cyanamids ein (S., T., *B.* **62**, 1395).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Cyanamid verursacht im Organismus des Kaninchens vermehrte Harnstoff-Bildung (RAIDA, *Z. exp. Med.* **31**, 215; *C.* **1923** I, 1337; vgl. HESSE, *Z. exp. Med.* **25**, 333; *C.* **1922** I, 654). Umwandlung von Cyanamid in Harnstoff durch Kaninchen-, Rinder- oder Schweine-Leberbrei: R. Einfluß von Cyanamid auf die Reduktion von Cystin und Oxydation von Cystein durch Gewebe: GLAUBACH, *Klin. Wschr.* **5**, 1090; *C.* **1926** II, 1665. Hemmt die Katalase-Wirkung (DITTRICH, *Z. exp. Med.* **43**, 271; *C.* **1925** I, 253). Über die physiologische Wirkung von Cyanamid und Kalkstickstoff beim Menschen vgl. F. A. ERNST, Fixation of atmospheric nitrogen [London 1928], S. 39; SIEBNER, *Ch. Z.* **44**, 369, 382; *C.* **1920** IV, 386. Giftwirkung bei Tieren: HESSE, *Z. exp. Med.* **25**, 328; *C.* **1922** I, 654; RAIDA, *Z. exp. Med.* **31** [1923], 217; BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 335. Giftigkeit von Kalkstickstoff für Pflanzen: GRAMMONT, *Bl.* [4] **33**, 123. Zusammenfassende Angaben über die physiologische Wirkung von Cyanamid s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1230.

Analytisches.

Literatur: BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. II [Berlin 1932], S. 572; Bd. III [1932], S. 637; Bd. IV [1933], S. 214, 234 ff.; Ergw. zur 8. Aufl. von J. D'ANS, Bd. I [Berlin 1939], S. 74; Bd. II [1939], S. 106, 353.

Nachweis von Cyanamid neben anderen stickstoffhaltigen Verbindungen wie Harnstoff, Dicyandiamid u. a.: BUCHANAN, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 638; *C.* **1923** IV, 315.

Zur *quantitativen Bestimmung* durch Fällen mit ammoniakalischer Silber-Lösung vgl. RAIDA, *Z. exp. Med.* **31** [1923], 215. In Abänderung des Verfahrens von CARO (*Z. ang. Ch.* **23**, 2408) schüttelt man den ammoniakfreien Silbercyanamid-Niederschlag mit Wasser, fügt Ammoniumchlorid und eine gemessene Menge 0,5 n-Schwefelsäure hinzu, schüttelt wieder und titriert die überschüssige Schwefelsäure mit Natronlauge und Methylorange zurück (1 cm^3 0,5 n-Schwefelsäure = 0,007 g Cyanamidstickstoff) (NANUSSI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **5**, 168; *C.* **1923** IV, 242). PINCK (*Ind. Eng. Chem.* **17**, 459; *C.* **1925** II, 688) löst das Silbercyanamid in konz. Salpetersäure und titriert mit Thiosulfat. FOSSE, HAGENE, DUBOIS (*C. r.* **179**, 214, 408) überführen Silbercyanamid oder Calciumcyanamid mit Salpetersäure in Harnstoff und bestimmen diesen als Dixanthyl-Derivat. Nach der Entfernung von Harnstoff und Dicyandiamid aus technischem Kalkstickstoff durch wasserfreies Aceton wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit verd. Essigsäure und Arndtscher Legierung (60% Cu, 40% Mg) unter gleichzeitigem Zusatz von Magnesiumchlorid reduziert, die Lösung wird dann schwach alkalisch gemacht und das entstandene Ammoniak in titrierte Säure abdestilliert (NEUBAUER, *Z. ang. Ch.* **33**, 247, 254; vgl. dazu WAGNER, *Z. ang. Ch.* **36**, 19). Zur Bestimmung des Stickstoffs in Calciumcyanamid zersetzen MONTEMARTINI, LOSANA (*Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 325; *C.* **1924** II, 1836) Calciumcyanamid durch Überleiten von Chlorwasserstoff bei ca. 700°, wobei der gesamte Stickstoff in Form von Ammoniumchlorid erhalten wird. Zur Bestimmung von Stickstoff in Cyanamid vgl. ferner REYNAERT, *Natuurw. Tijdsch.* **11**, 27; *C.* **1929** I, 1730.

Zur Bestimmung von Cyanamid in Gegenwart von Cyanid vgl. W. BERTELSMANN, F. SCHUSTER in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. IV [1933], S. 214; in Gegenwart von Carbid und Dicyandiamid vgl. PINCK, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 459; *C.* **1925** II, 688. Kritik zur Bestimmung von Cyanamid neben Dicyandiamid im Kalkstickstoff: MARQUEYROL, LORIETTE, DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **2**, 164; *C.* **1920** IV, 271.

Zur Bestimmung von Dicyandiamid in technischem Calciumcyanamid vgl. HARGER, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 1108; *C.* **1921** II, 398; GARBY, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 266; *C.* **1925** II, 420; COCHET, *Ann. Falsificat.* **18**, 475; *C.* **1926** I, 1271. Bestimmung von Calciumcarbid in technischem Calciumcyanamid: FLUSIN, GIRAN, *C. r.* **182**, 1628.

Salze.

$CH_2N_2 + 2HCl$ (H 78). Zur Darstellung aus Cyanamid und Chlorwasserstoff in Alkohol vgl. PINCK, HETHERINGTON, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 629; *C.* **1926** II, 826. **Das krystallisierte**

Salz ist bei Zimmertemperatur und bei vorsichtigem Erwärmen auf 70—80° beständig, zersetzt sich oberhalb 100°. Zur Hydrolyse vgl. P., H.

Herstellung von Lösungen saurer Cyanamid-Salze: HENE, VAN HAAREN, D. R. P. 306315, 307011; *C.* **1921** II, 804.

Natriumcyanamide. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 797. — $NaCHN_2$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: KAMEYAMA, *Trans. am. electroch. Soc.* **40**, 133; *C.* **1923** I, 1426; in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* **49**, 2164. — $NaCHN_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, schwer in Alkohol; wird im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1466). — Kaliumcyanamide. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 889, 1162. — Magnesiumcyanamid $MgCN_2$. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 27: Magnesium, Teil B [Berlin 1938], S. 332. Über Bildung von Magnesiumcyanamid s. S. 63. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 179 kcal/Mol (FRANCK, HOCHWALD, *Z. El. Ch.* **31**, 588).

$Ca(CHN_2)_2$. Kohlendioxyd-Absorption wäßr. Lösungen: KATO, FUJINO, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 99 B; *C.* **1929** II, 289.

Calciumcyanamid $CaCN_2$, Kalkstickstoff. Darstellung s. bei Cyanamid, S. 63. Über den Calciumoxyd-Gehalt des technischen Kalkstickstoffs vgl. EHRLICH, *Z. El. Ch.* **28**, 535. Krystallographisches: WARREN, *Am. J. Sci.* [5] **2**, 128; *C.* **1921** III, **1114**. Röntgenogramm: DEHLINGER, *Z. Kr.* **65**, 287. Sublimiert oberhalb 1150°, ohne zu schmelzen; der Schmelzpunkt von reinem Calciumcyanamid liegt oberhalb 1300°, er wird durch Calciumoxyd und Calciumchlorid stark herabgesetzt (E., *Z. El. Ch.* **28**, 535). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2016 ± 3 cal/g (KAMEYAMA, OKA, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 162; *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 88 B; *C.* **1927** II, 1548, 2159; vgl. a. KA., *Chem. Abstr.* **15** [1921], 1110), 163,1 kcal/Mol (FRANCK, HOCHWALD, *Z. El. Ch.* **31**, 582). Über die gegenseitige Löslichkeit von Calciumcyanamid und Calciumcarbid vgl. FR., HEIMANN, *Z. El. Ch.* **33**, 473. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: KA., *Trans. am. electroch. Soc.* **40**, 136; *C.* **1923** I, 1426. Über die Zersetzung von Calciumcyanamid beim Aufbewahren bei Luftabschluß, Zutritt von trockner oder feuchter Luft und verschiedenen Temperaturen vgl. JACOB, KRASE, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 685; *C.* **1925** I, 292; vgl. a. NEUBAUER, *Z. ang. Ch.* **33**, 247, 254. Bei der thermischen Zersetzung zwischen 1000° und 1200° entstehen Calciumnitrid und Calciumcarbid (KRASE, YEE, *Am. Soc.* **46**, 1364). Zersetzungsdrucke zwischen 1000° und 1200°: EHRLICH, *Z. El. Ch.* **28**, 538. Überführung in Cyanide s. bei Blausäure (E II **2**, 40).

Verwendung als Düngemittel: H. H. FRANCK, W. MAKKUS, F. JANKE, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft [AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge] [Stuttgart 1931], S. 174; S. TAUSS in F. HONCAMP, Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Bd. II [Berlin 1931], S. 516; vgl. a. NIKLAS, VILSMEIER, HOCK, Literatursammlung aus dem Gesamtgebiet der Agrikulturchemie, Bd. IV: Düngung und Düngemittel [Leipzig 1938], S. 481; MAZÉ, *C. r.* **175**, 1093; HARGER, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 1111; *C.* **1921** II, 397; LANDIS, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 143; *C.* **1922** II, 795; BRECKENRIDGE, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 145; *C.* **1922** II, 795; BRIOUX, *Chim. et Ind.* **16**, 163 T; *C.* **1927** I, 1726; vgl. a. HUNDHAMMER, *Arch. Tierheilk.* **53**, 428; *C.* **1926** II, 1091. Verlauf der Zersetzung von Cyanamid und Calciumcyanamid im Boden: COWIE, *J. agric. Sci.* **10**, 163; *C.* **1921** I, 162; JACOB, ALLISON, BRAHAM, *J. agric. Res.* **28**, 43; *C.* **1925** I, 155; TOMITA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 34 B; *C.* **1929** II, 1963; in japanischer saurer Erde: To., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 53 B, 79 B; *C.* **1929** II, 2036. Einfluß von Calciumcyanamid auf die Bodenreaktion: PIEN, *C. r.* **185**, 220; auf die Bakterienzahl im Boden: KUHN, DRECHSEL, *Z. Pflanzenernähr.* [B] **7**, 105; *C.* **1928** I, 2443. Analytisches s. S. 66.

Strontiumcyanamid $SrCN_2$. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 29: Strontium [Berlin 1931], S. 197. — Bariumcyanamid $BaCN_2$. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 30: Barium [Berlin 1932], S. 328.

[Diäthylbromacetyl]-cyanamid $C_7H_{11}ON_2Br = (C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ (E I 39). *B.* Durch Einw. von Diäthylbromacetylchlorid (bzw. -bromid) auf Natriumcyanamid oder Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) in wäßr. Lösung bzw. Suspension bei 30—40° (BAYER & Co., D. R. P. 347608; *C.* **1922** II, 573; *Frdl.* **14**, 1263). — Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in Soda-Lösung und Natriumacetat-Lösung. — Natriumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Calciumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

[α-Brom-isovaleryl]-cyanamid $C_6H_9ON_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus α-Brom-isovalerylbromid und Natriumcyanamid in kalter wäßriger Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 347608; *C.* **1922** II, 573; *Frdl.* **14**, 1263). — Hellgelbes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Äther und Alkohol sowie in Alkalien. — $Cu(C_6H_8ON_2Br)_2$. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Wasser.

Cyanamid-carbonsäureäthylester, Carbäthoxycyanamid, Cyanurethan $C_4H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CN$ (H 81; E I 39). Zur Bildung nach BAESSLER (*J. pr.* [2] **16**, 126, 167) vgl. PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 511. — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid oder -nitrat in Alkohol auf 100° Cyanamid, Dicyandiamid und Harnstoff. Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen für sich auf 105—110° Ammelid (Syst. Nr. 3889), beim Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 110° Cyanamid und Urethan.

Cyanharnstoff, Allophansäurenitril $C_2H_3ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ (H 82). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Natriumcyanamid in wenig Wasser beim Behandeln mit Brom unter Kühlung und Einw. von Natriumcyanid auf das Reaktionsprodukt (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 25). Aus dem Silberchlorid-Doppelsalz des Dicyanamids (S. 69) beim Behandeln mit verd. Salzsäure (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 1000; SHORT, *Chem. N.* **126**, 101; *C.* **1923** I, 1426). — Kann im Vakuum über Schwefelsäure unverändert aufbewahrt werden (MAU., SI.). Liefert mit Methylamin in Alkohol im Rohr bei 100° [Methylguanyl]-harnstoff (Syst. Nr. 335) (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1393). — $NaC_2H_2ON_3$. Nadeln (MA., K.). — $AgC_2H_2ON_3$. Farblos (MA., K.).

O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoff $C_4H_7ON_3 = HN{:}C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CN$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Cyanamid in Alkohol beim Behandeln mit überschüssigem Bromcyan in Gegenwart von Natriumäthylat; bei Anwendung von weniger Bromcyan bildet sich das Natriumsalz (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 23). In geringer Menge aus Natriumdicyanamid in Alkohol beim Hinzufügen einer genau äquivalenten Menge alkoh. Salzsäure (M., K.). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 119°. Ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Das Natriumsalz geht bei langem Aufbewahren in Natriumdicyanamid über. — $NaC_4H_6ON_3$. Nadeln. Reagiert in wäßr. Lösung schwach alkalisch.

Iminodicarbonsäure-dinitril, Dicyanamid, Dicyanimid $C_2HN_3 = NC \cdot NH \cdot CN$ bzw. desmotrope Form (H 82). *B.* Bei der Einw. von Chloramin auf Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (SHORT, *Chem. N.* **126**, 100; *C.* **1923** I, 1426). Das Natriumsalz entsteht aus Natriumcyanamid beim Behandeln mit 1 Mol Bromcyan in wäßr. Lösung oder aus dem Natriumsalz des O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoffs (s. o.) bei längerem Aufbewahren (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 15, 22). Eine wäßr. Lösung von Dicyanamid erhält man durch Zersetzen des in Wasser suspendierten Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats bei niedrigem Druck (BURDICK, *Am. Soc.* **47**, 1486). — Nadeln mit 1 H_2O (B.). Elektrische Leitfähigkeit von (unreinem) Dicyanamid in wäßr. Lösung bei 25°: MAD., K., *A.* **427**, 20. — Dicyanamid polymerisiert sich beim Erhitzen unter Bildung von Melon (Syst. Nr. 215) (FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 488, 497). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen das Natriumsalz des Tricyanmelamins (Syst. Nr. 3889) (MAD., K., *A.* **427**, 29). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung unter vermindertem Druck entsteht ein amorphes unlösliches Polymeres (SH., *Chem. N.* **126**, 101). Das Silberchlorid-Doppelsalz wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung in das Hydrochlorid des Dicyanamids, durch Behandeln mit wäßr. Salzsäure in N-Cyan-harnstoff übergeführt (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 1000; SH., *Chem. N.* **126**, 100; *C.* **1923** I, 1426). Das Natriumsalz gibt beim Behandeln der absolut-alkoholischen Lösung mit der genau äquivalenten Menge alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoff (s. o.), mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure unter Kühlung das Hydrochlorid des O-Äthyl-isobiurets; wird das Natriumsalz in wenig Wasser mit konz. Salzsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzt, so bildet sich Biuret, in verd. Lösungen dagegen nur ein amorphes Polymerisationsprodukt (MAD., K., *A.* **427**, 21, 24; vgl. a. MAU., S., *C. r.* **170**, 1000). Das Kupfersalz liefert beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 150° Dicyandiamid und das Kupfersalz des Biguanids (MAD., K., *A.* **427**, 21). Das Natriumsalz gibt mit Methylamin-hydrochlorid bei 130° 1.5-Dimethyl-biguanid $CH_3 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot CH_3$ (Syst. Nr. 335) (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1394). — Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid oder mit wenig Salpetersäure eine rote Färbung (MAD., K., *A.* **427**, 17). Zur Identifizierung von Dicyanamid eignet sich das Kupfer(II)-salz (MAD., K., *A.* **427**, 15).

Die von FRANKLIN (*Am. Soc.* **44**, 497) als Salze des Dicyanamids beschriebenen Verbindungen sind Salze des Tricyanmelamins (Syst. Nr. 3889) (E. C. FRANKLIN, The nitrogen system of compounds [New York 1935], S. 105 Anm.).

$C_2HN_3 + HCl$. *B.* Aus der Verbindung $AgC_2N_3 + AgCl$ beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Äther (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 1000; SHORT, *Chem. N.* **126**, 100; *C.* **1923** I, 1427). Ist mit Alkali und Phenolphthalein titrierbar. Liefert mit Wasser Biuret.

$NH_4C_2N_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 116° (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 16). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (MAD., K.). Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 126° (MAD., K.). — NaC_2N_3. Nadeln (aus Alkohol). Kann durch Umkrystallisieren aus flüssigem Ammoniak gereinigt werden (BURDICK, *Am. Soc.* **47**, 1486). Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral (MAD., K., *A.* **427**, 14). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: MAD., K.; in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* **49**, 2164. — AgC_2N_3. Flockiger Niederschlag (MAD., K.; SHORT, *Chem. N.* **126**, 101; *C.* **1923** I, 1427). Unlöslich in heißem Wasser sowie in Salpetersäure, leicht löslich in verd. Ammoniak, wird durch Säuren daraus wieder ausgefällt (MAD., K.). Färbt sich in feuchtem Zustand am Licht dunkel (MAD., K.). — $AgC_2N_3 + AgCl$. *B.* Bei vorsichtigem Eintragen von getrocknetem, gepulvertem Silbercyanamid in eine eiskalte Chlorcyan-Lösung (MAUGUIN, SIMON, *C. r.* **170**, 999). Krystalle (SH., *Chem. N.* **126**, 100; *C.* **1923** I, 1426). Ist in kalter, verdünnter und konzentrierter Salpetersäure beständig, löst sich in siedender Salpetersäure unter Bildung von Silberchlorid und Silbernitrat (MAU., S.). Bläht sich beim Erwärmen auf und liefert bei weiterem Erhitzen Silberchlorid und Silber (MAU., S.). — Kupfer(I)-salz. Feinkrystalliner farbloser Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (MAD., K.). Oxydiert sich an der Luft teilweise zum Kupfer(II)-salz. — $Cu(C_2N_3)_2$. Blaugrüne Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser sowie in verd. Säuren; löst sich mit violettblauer Farbe in Ammoniak (MAD., K.). Verpufft beim Erhitzen (MAD., K.). — Quecksilber(I)-salz. Fast unlöslich in Wasser (MAD., K.). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufblähen (MAD., K.). — $Hg(C_2N_3)_2$. Krystalliner Niederschlag. Verpufft bei 110° und hinterläßt einen gelben Rückstand; beim Erhitzen kleiner Stücke oder beim Berühren mit konz. Schwefelsäure treten ähnliche Erscheinungen („Pharaoschlangen") auf wie bei der Zersetzung von $Hg(SCN)_2$ (BURDICK, *Am. Soc.* **47**, 1487). Sehr schwer löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren (MAD., K.). — Bleisalz. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und verd. Säuren (MAD., K.). Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Aufglühen (MAD., K.).

Cyanamiddicarbonsäure-diäthylester, Dicarbäthoxycyanamid $C_7H_{10}O_4N_2 = NC\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 82; E I 39). Zur Bildung nach BAESSLER (*J. pr.* [2] **16**, 126, 167) vgl. PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 511. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniumnitrat-Lösung im Autoklaven auf 100° geringe Mengen N.N-Dicarbäthoxy-guanidin. [GAEDE]

Kohlensäure-diamid-imid, Guanidin $CH_5N_3 = HN:C(NH_2)_2$ (H 82; E I 39). Literatur-Übersicht über Guanidin und Derivate: PELLIZZARI, *Mem. Accad. Lincei* [5] **14**, 707; *C.* **1925** II, 540. — Zur Konstitution vgl. PLIMMER, *Soc.* **127**, 2658; BELL, *Soc.* **1926**, 1216; HYND, MACFARLANE, *Biochem. J.* **20**, 1267.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. In den Samen von Vicia faba var. minor (BLAGOWESTSCHENSKI, *Bio. Z.* **157**, 214). In geringer Menge in reifenden Roggenähren (KIESEL, *H.* **135**, 70). Über Vorkommen in Reisschalen vgl. DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* **8** [1914], 608, 615. Findet sich ferner im wäßr. Extrakt des Regenwurms (MURAYAMA, AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 5; *C.* **1922** III, 928). In dem Kieselschwamm Geodia gigas (ACKERMANN, HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* **82**, 281, 284; *C.* **1925** I, 1501). In den Muskeln der Molluske Octopus octopodia (MORIZAWA, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **9**, 289; *C.* **1928** II, 2479).

Zur *Bildung* von Guanidin aus Tetranitromethan nach RAKSHIT (*Am. Soc.* **36**, 1221) vgl. a. HENDERSON, HIRST, MACBETH, *Soc.* **123**, 1135. Entsteht auch bei der Reduktion von Tetranitromethan mit Eisen und verd. Salzsäure sowie mit Eisen und schwefliger Säure (HE., HIRST, MACB., *Soc.* **123**, 1136). Aus Chlortrinitromethan oder Bromtrinitromethan beim Behandeln mit Eisen oder vernickeltem Zink in verd. Salzsäure (HE., HIRST, MACB., *Soc.* **123**, 1135, 1136). In geringer Menge bei der Einw. von flüssigem Ammoniak auf Harnstoff im Rohr bei 250° (BLAIR, *Am. Soc.* **48**, 89). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Cyanamid für sich auf 180° oder besser in Gegenwart eines Ammoniumsalzes im Rohr auf 155° (BLAIR, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 850; *C.* **1924** II, 2140; vgl. a. EWAN, YOUNG, *J. Soc. chem. Ind.* **40** [1921], 109 T). Die von E. SCHMIDT (*Ar.* **254**, 630) angegebene Bildung von Guanidin aus Cyanamid und verd. Ammoniak bei 100° kann nach BLAIR, BRAHAM (*Ind. Eng. Chem.* **16** [1924], 850) durch die von E. SCHMIDT angewandte Analysenmethode vorgetäuscht sein. Guanidinnitrat entsteht beim Eintragen von Calciumcyanamid in geschmolzenes Ammoniumnitrat bei 200—220° (HOFWIMMER, D. R. P. 332681; *Frdl.* **13**, 198; vgl. a. I. G. Farbenind., D. R. P. 490876; *C.* **1930** II, 466; *Frdl.* **16**, 313). Guanidincarbonat bildet sich beim Kochen einer wäßr. Lösung von Dicyandiamidincarbonat unter Einleiten von Kohlendioxyd (E. MERCK, D. R. P. 458437; *C.* **1928** II, 1617; *Frdl.* **16**, 2518).

Verlauf der Bildung von Guanidincarbonat durch Erhitzen von Dicyandiamid mit wäßr. Ammoniak (D: 0,9) unter verschiedenen Bedingungen: DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2231. Guanidincarbonat entsteht auch beim Erhitzen von Dicyandiamid mit 3 n-Soda-Lösung unter Druck auf 160° (DA., *Am. Soc.* **43**, 2233). Zur Bildung des Nitrats durch Einw. von Königswasser auf Dicyandiamid vgl. a. WERNER, BELL, *Soc.* **117**, 1136. Zur Bildung von Guanidinsalzen aus Dicyandiamid durch Einw. von Ammoniumsalzen vgl. a. WERNER, BELL, *Soc.* **117**, 1134; EWAN, YOUNG, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 110 T; *C.* **1921** III, 1230; DA., *Am. Soc.* **43**, 2235, 2236; MARCKWALD, STRUWE, *B.* **55**, 458; BLAIR, BRAHAM, *Am. Soc.* **44**, 2342; RIESSER, *H.* **131**, 204. Guanidin bzw. Guanidinsalze erhält man ferner beim Verschmelzen von Biguanidnitrat mit Ammoniumnitrat (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2237; BLAIR, BRA., *Am. Soc.* **44**, 2350). Beim Kochen von Nitroguanidin mit Ammoniumcarbonat in Wasser (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 447; *C.* **1927** I, 2295). Aus d-Arginin-monohydrochlorid beim Erhitzen für sich auf 250—260° oder mit 80%iger Schwefelsäure (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 41). Aus l-Argininsäure $HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ durch Oxydation mit Bariumpermanganat (F. MÜLLER, *H.* **174**, 117). Bei der Autolyse einiger Hefearten (SCHENK, *C.* **1905** II, 1812).

Zur *Darstellung* von Guanidinnitrat erhitzt man Dicyandiamid mit etwas mehr als 2 Mol Ammoniumnitrat 2 Stdn. im Rohr auf 160° (Ausbeute ca. 85%) (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2236). Darstellung des Carbonats aus Nitroguanidin und Ammoniumcarbonat (Ausbeute 90%): DA., ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61** [1926], 447. Darstellung von freiem krystallisiertem Guanidin: MARCKWALD, STRUWE, *B.* **55**, 458.

Physikalische Eigenschaften.

Zerfließliche Krystalle. Schmilzt unscharf bei ca. 50° (MARCKWALD, STRUWE, *B.* **55**, 459). Lichtabsorption im Ultraviolett: GRAUBNER, *Z. exp. Med.* **63**, 539; *C.* **1929** I, 2068. Geschwindigkeit der Dialyse von Guanidin durch eine Pergamentmembran: TERADA, *Ph. Ch.* **109**, 208. Adsorption an Permutit aus neutraler wäßriger Lösung: WHITEHORN, *J. biol. Chem.* **56**, 756. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Adsorption an Gelatine: A. PETRUNKIN, M. PETRUNKIN, *J. gen. Physiol.* **11**, 107; *Arch. biol. Nauk* **27**, 231; *C.* **1928** I, 1778, 2239. Elektromotorische Kraft verschiedener Ketten mit Guanidin und Guanidinsalzen: EBERT, *B.* **58**, 182. Abhängigkeit des p_H-Wertes essigsaurer Lösungen von der Konzentration des Guanidins: HALL, WERNER, *Am. Soc.* **50**, 2383. Potentiometrische Titration von Guanidin in Eisessig mit Überchlorsäure: HALL, WERNER, *Am. Soc.* **50**, 2377.

Einfluß von Guanidincarbonat auf die Autoxydation von Acrolein: MOUREAU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 410.

Chemisches, biochemisches und physiologisches Verhalten.

Beim Erhitzen von Guanidincarbonat läßt sich neben der Bildung von Ammoniak und Melamin (Syst. Nr. 3889) auch die Entstehung geringer Mengen Cyanamid nachweisen (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2598, 2603). Bei Einw. von salpetriger Säure auf Guanidincarbonat oder Guanidinnitrit bei 14—16° findet in Gegenwart von Essigsäure fast keine, in Gegenwart von verd. Mineralsäuren praktisch quantitative Stickstoff-Abspaltung statt (HYND, MACFARLANE, *Biochem. J.* **20**, 1265; vgl. a. PLIMMER, *Soc.* **127**, 2656; ROSENTHALER, *Bio. Z.* **207**, 300). Bei kurzem Behandeln des Carbonats mit überschüssigem Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure in der Kälte bildet sich Nitrosoguanidin (PELLIZZARI, *G.* **51** I, 228; *R. A. L.* [5] **30** I, 174). Geschwindigkeit der Hydrolyse von Guanidin zu Harnstoff und Ammoniak in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur in Gegenwart oder in Abwesenheit von Natronlauge: BELL, *Soc.* **1926**, 1217. Guanidin liefert beim Kochen in wäßr. Lösung Harnstoff, Ammoniak, Ammoniumcyanat, Ammoniumcarbonat, Guanidincyanat und Guanidincarbonat; beim Kochen in sehr verdünnter wäßriger Lösung bei Gegenwart von Bariumhydroxyd erhält man Harnstoff, Ammoniak, Bariumcyanat und Bariumcarbonat (BELL, *Soc.* **1926**, 1217, 1218). Guanidinnitrat wird beim Erhitzen in wäßr. Lösung im Autoklaven auf 165° zu Harnstoff und Ammoniumnitrat hydrolysiert; bei 185° bilden sich daneben reichliche Mengen Ammoniumcarbonat (BLAIR, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **16** [1924], 850). Geschwindigkeit der Hydrolyse von Guanidincarbonat zu Harnstoff und Ammoniumcarbonat in Wasser unter verschiedenen Bedingungen: BELL, *Soc.* **1928**, 2075; vgl. RIESSER, RONA, *H.* **109**, 25. Das Carbonat liefert beim Erhitzen mit 6 n-Ammoniak unter Druck auf 160° Melamin (Syst. Nr. 3889) und geringe Mengen Ammelin (Syst. Nr. 3889) und Ammelid (Syst. Nr. 3889) (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2233).

Ammoniak-Entwicklung bei der Einw. von Methylglyoxal auf Guanidinsalze in siedendem Wasser: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 209. Beim Erwärmen von Guanidinnitrat mit 1-Acetyl-cyclohexanon-(2) und Natriumäthylat-Lösung entsteht 2-Amino-4-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinazolin (Syst. Nr. 3566); reagiert analog mit 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexanon-(2) (MITTER, BHATTACHARYA, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 152, 153; *C.* **1927** II, 1703). Behandelt man Guanidincarbonat mit Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester in Natriumäthylat-

Lösung, so entsteht nach 1-stdg. Aufbewahren des Reaktionsgemischs Äthoxymethylen-malonsäure-äthylester-guanidid (Syst. Nr. 243), nach mehrstündigem Aufbewahren 4-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3697) (Mi., Palit, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 67, 68; *C.* **1926** I, 118). Guanidin liefert beim Behandeln mit 2 Mol Brenztraubensäureäthylester in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur N.N'-Dipyruvyl-guanidin (Syst. Nr. 279) (Garino, Dagnino, *G.* **57**, 333). Das Carbonat gibt bei der Kondensation mit α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung 2-Imino-4-methyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3696) (Mi., Pa.). Beim Erwärmen des Nitrats mit Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und Natriumäthylat Lösung bildet sich 4-Oxo-2-imino-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-chinazolin (Syst. Nr. 3589); analog verläuft die Reaktion mit 3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Mi., Bha.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids oder Hydrojodids mit 33%iger absolut-alkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr auf 125—130° entsteht N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (Syst. Nr. 335) (Schenck, *H.* **150**, 130, 131). Geschwindigkeit der Umsetzung mit salzsauren Glycinestern in Alkohol zu 4-Oxo-2-imino-imidazolidin: Abderhalden, Suzuki, *H.* **176**, 107. Guanidin liefert beim Behandeln mit Sarkosinäthylester bei —15° Kreatinin (Syst. Nr. 3587) (Ab., Sickel, *H.* **175**, 71). Analoge Reaktionen erfolgen mit dl-Leucin-äthylester, d-Glutaminsäure-diäthylester (Ab., Si., *H.* **173**, 55) und dl-Tyrosin-äthylester (Ab., Si., *H.* **175**, 71). Einw. von Guanidin und Guanidincarbonat auf d-Glucose in Gegenwart oder Abwesenheit von Oxydationsmitteln bei 37° und bei Zimmertemperatur: Witzemann, *Am. Soc.* **46**, 791.

Zersetzung durch Bodenbakterien: Jacob, Allison, Braham, *J. agric. Res.* **28**, 65; *C.* **1925** I, 155. Enzymatische Zersetzung durch Spinatbrei: Ciamician, Galizzi, *G.* **52** I, 8. Einfluß von Guanidin auf die Zusammensetzung von Aspergillus niger: Terroine, Wurmser, Montané, *C. r.* **175**, 543. — Physiologisches Verhalten: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1234; vgl. a. Major, Stephenson, *C.* **1925** I, 2095; Susman, *C.* **1927** II, 1717; Fujii, *C.* **1928** II, 1115; Ellis, *Biochem. J.* **22**, 937, 942; Imahasi, *C.* **1929** II, 1321; Nakazawa, Abe, *C.* **1929** II, 2219; Gavrilescu, *C.* **1929** II, 2577.

Analytisches.

Mikrochemischer Nachweis als Nitrat und Silbernitrat-Doppelsalz: Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 434, 435. Nachweis neben Cyanamid, Dicyandiamidin und anderen Stickstoffverbindungen: Buchanan, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 639; *C.* **1923** IV, 315. Reinheitsprüfung von Salzen in Gegenwart von Salzen des Dicyandiamidins: Dodd, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 145 T; *C.* **1922** IV, 477. Zur Bestimmung als Pikrat vgl. Marckwald, Struwe, *B.* **55**, 459. Guanidin läßt sich bei Anwesenheit von Arginin (Kutscher, Otori, *H.* **43** [1904/05], 101; White, Cameron, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** V [1925], 51) sowie von Nucleinsäuren (Whi., Ca.; Whi., *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** V, 324; *C.* **1927** II, 1967) nicht als Pikrat fällen. Zur Bestimmung als Phosphorwolframat vgl. Ellis, *Biochem. J.* **22**, 357. Bestimmung als Guanidinsilber $CH_5N_3 + Ag_2O$: Ku., Ot.; vgl. a. Kossel, Edlbacher, *H.* **110**, 244. Läßt sich mit Methylorange und Phenolphthalein als Indikatoren scharf titrieren (Marckwald, Struwe, *B.* **55**, 458). Titrimetrische Bestimmung mit 0,1 n-alkoh. Salzsäure und Aceton bei Gegenwart von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) als Indikator: Linderström-Lang, *H.* **173**, 49. Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau: Felix, H. Müller, *H.* **171**, 4, 11. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der orangeroten Färbung mit einer alkal. Lösung von Nitroprussidnatrium + Kaliumferricyanid: Weber, *J. biol. Chem.* **78**, 466; vgl. a. Tieg, *C.* **1926** II, 3103; Marston, *C.* **1926** II, 3103. Nephelometrische Bestimmung mit Neßlerschem Reagens: Rittmann, *Bio. Z.* **172**, 37. Bestimmung im Harn: Greenwald, *J. biol. Chem.* **59**, 333; Sharpe, *Biochem. J.* **19**, 168; vgl. Kuen, *Bio. Z.* **187**, 291. Zur Trennung von Kreatinin vgl. Sharpe, *Biochem. J.* **19**, 169; Greenwald, *Biochem. J.* **20**, 665; Medes, *C.* **1927** I, 153; Kuen, *Bio. Z.* **187**, 291. Über die Trennung des Magnesiums von den Alkalien durch Guanidin vgl. Hemming, *Z. anorg. Ch.* **130**, 334. — Verwendung von Guanidincarbonat als Standardalkali in der Acidimetrie: Dodd, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 89 T; *C.* **1921** IV, 224.

Salze des Guanidins (Guanidiniumsalze).

Verbindungen mit einfachen anorganischen Säuren. $CH_5N_3 + HCl$. Geschwindigkeit der Diffusion durch Pergament in wäßr. Lösung: Terada, *Ph. Ch.* **109**, 208. Aufnahme durch Calciumpermutit: Ungerer, *Koll.-Z.* **36**, 229; *C.* **1925** II, 274. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser: Castille, Ruppol, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 637; *C.* **1928** II, 622. — $CH_5N_3 + HCl + ICl_3$. Goldgelbe Prismen (aus konz. Salzsäure + Eisessig + etwas ICl_3). F: 163° (Chattaway, Garton, *Soc.* **125**, 185). Bei Ausschluß von Feuchtigkeit beständig. — $CH_5N_3 + HI$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton (Lecher, Graf, *A.* **438**, 161). Reagiert neutral. — $CH_5N_3 + HI + I_2$ (H 86). Konnte von Lecher, Graf (*A.* **438**, 161) nicht erhalten werden. — $CH_5N_3 + H_2S + 0{,}5H_2O$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol) (Marckwald, Struwe, *B.* **55**, 460).

$CH_5N_3 + HClO_4$. Dichte wäßr. Lösungen: MAZZUCCHELLI, ROSSI, *G.* 57, 388. Sprengtechnische Untersuchungen an Guanidinperchlorat: ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* 6 [1927], 93. — $2CH_5N_3 + H_2SO_3$. Krystalliner Niederschlag (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (MARCKWALD, STRUWE, *B.* 55, 460). — $2CH_5N_3 + H_2S_2O_3 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M., ST.). Verliert sein Krystallwasser bei 100° nicht. — $CH_5N_3 + HNO_3$. 100 g Wasser lösen bei 0° 4,43 g, bei 25° 14,07 g, bei 50° 29,20 g; 100 g Alkohol bei 0° 0,85 g, bei 25° 1,62 g, bei 50° 3,28 g; 100 g Aceton bei 0° 0,677 g, bei 25° 0,671 g (BLAIR, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* 16, 852; *C.* 1924 II, 2140). Kryoskopisches Verhalten in Cyclohexanol: SCHREINER, FRIVOLD, *Ph. Ch.* 124, 11. Einfluß auf die Kataphorese von Arsentrisulfid-Sol: GHOSH, *Soc.* 1929, 2696.

$2CH_5N_3 + H_2CO_3$. Röntgenographische Untersuchung: BURGERS, *Pr. roy. Soc.* [A] 116, 562, 584; *C.* 1928 I, 2050. Unlöslich in Schwefeldioxyd und Ammoniak (DE CARLI, *G.* 57, 352). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser: RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* 51, 491. Die wäßr. Lösung ist bei Zimmertemperatur sehr beständig; beim Kochen der Lösung erfolgt Zerfall in Ammoniumcarbonat und Harnstoff (BELL, *Soc.* 1928, 2075). — $2CH_5N_3 + H_2SiO_3 + xH_2O$. Krystalle oder gelatinöse Masse von wechselndem Wassergehalt (MARCKWALD, STRUWE, *B.* 55, 461). — $2CH_5N_3 + H_2B_4O_7 + 4H_2O$. Prismen (ROSENHEIM, LEYSER, *Z. anorg. Ch.* 119, 22). — $2CH_5N_3 + H_2B_4O_7 + 5H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (M., ST.). — $2CH_5N_3 + H_2SnO_3 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Wird durch heißes Wasser hydrolysiert (M., ST.).

Metallverbindungen und Verbindungen mit Metallsalzen. $K_2CH_3N_3$. Amorphes Pulver (FRANKLIN, *Am. Soc.* 44, 490). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + CuSO_4 + 6H_2O$. Himmelblaue Krystalle (CANNERI, *G.* 55, 613). — $AgCH_4N_3$. Amorph. Unlöslich in flüssigem Ammoniak (FR.). — $CH_5N_3 + HNO_3 + 2AgNO_3$. Prismen. F: 72° (BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 435). Sehr schwer löslich. — $CH_5N_3 + H[AuCl_4]$. Nadeln. F: 273° (ACKERMANN, HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* 82 [1925], 281). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$. Krystalle (CA.). — $2CH_5N_3 + H_2CrO_4 + MgCrO_4 + 6H_2O$. Gelbe Prismen (CA.). Ist isomorph mit dem vorangehenden Salz und gibt mit diesem Mischkrystalle. — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + ZnSO_4 + 6H_2O$. Krystalle (CA.). Gibt mit dem entsprechenden Nickelsalz (s. u.) hellgrüne Mischkrystalle. — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + CdSO_4 + 6H_2O$. Krystalle (CA.).

$3CH_5N_3 + H_3[AlF_6]$. Krystallpulver (WEINLAND, LANG, FIKENTSCHER, *Z. anorg. Ch.* 150, 56). — $2CH_5N_3 + H_2[AlF_5]$. Krystalle (W., L., F.). — $CH_5N_3 + H[AlF_4] + aq$. Krystallpulver (W., L., F.). — $6CH_5N_3 + 3H_2CO_3 + Y_2(CO_3)_3 + 4H_2O$. Prismen (CANNERI, *G.* 55, 43). — $6CH_5N_3 + 3H_2CO_3 + La_2(CO_3)_3 + 4H_2O$. Prismen. Wird durch Wasser zersetzt (CA., *G.* 55, 42). — $CH_5N_3 + 0,5H_2SO_4 + 2Ce(SO_4)_2 + 10H_2O$. Gelbe Prismen (CUTTICA, *G.* 53, 768). — $6CH_5N_3 + 3H_2CO_3 + Pr_2(CO_3)_3 + 4H_2O$. Grünliche Krystalle (CA., *G.* 55, (43). — $6CH_5N_3 + 3H_2CO_3 + Nd_2(CO_3)_3 + 4H_2O$. Violettrosa Prismen. Verwittert an der Luft (CA., *G.* 55, 42). — $6CH_5N_3 + 3H_2CO_3 + Th(CO_3)_2 + 4H_2O$. Krystalle (CA., *G.* 55, 43). — $2CH_5N_3 + H_2SnO_3 + 3H_2O$ s. o. — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + V_2(SO_4)_3 + 12H_2O$. Violette Krystalle (CA., *G.* 55, 615). — $3CH_5N_3 + H_3[BiCl_6]$. Monokline Krystalle (GUTBIER, MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 128, 149). An der Luft unbeständig. Leicht löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

$3CH_5N_3 + H_3[CrF_6]$. Smaragdgrüne Kryställchen. An der Luft beständig (WEINLAND, LANG, FIKENTSCHER, *Z. anorg. Ch.* 150, 62). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verd. Säuren. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. — $6CH_5N_3 + [CrCl_2(H_2O)_4]_2SO_4 + 3H_2SO_4$. Grüne hygroskopische Nadeln (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* 110, 160). — $6CH_5N_3 + [CrCl_2(H_2O)_4]_2SO_4 + 4H_2SO_4$. Grüne Nadeln (LA.). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 12H_2O$. Violette Krystalle (CANNERI, *G.* 55, 614). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + CrAl(SO_4)_2 + 12H_2O$. Violetter Niederschlag (CA.). — $CH_5N_3 + H[CrO_3(F)]$. Orangegelbe Schüppchen (WEINLAND, STAELIN, *Z. anorg. Ch.* 136, 319). — $2CH_5N_3 + H_2Cr_2O_7$. Rotgelbe Täfelchen (W., ST.). — $2CH_5N_3 + 3CrO_3 + H_2O$. Rote Krystalle (W., ST.). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + UO_2SO_4 + 4H_2O$. Citronengelbe Krystalle (CA.).

$2CH_5N_3 + H_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O$. Rosa Krystalle (CANNERI, *G.* 55, 613). — $CH_5N_3 + H_3[Mn(PO_4)_2]$. Dunkelgelb, fein krystallinisch (J. MEYER, MARCK, *Z. anorg. Ch.* 133, 335). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O$. Hellgrüne Krystalle (CA.). — $2CH_5N_3 + H_2[FeF_5(H_2O)]$. Weißes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser (WEINLAND, LANG, FIKENTSCHER, *Z. anorg. Ch.* 150, 57). Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] 6, 496; *C.* 1928 II, 2626. Zersetzt sich an der Luft unter Gelbfärbung (W., L., F.). Ätzt Glas (W., L., F.). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O$. Gelbe Krystalle (CA.). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + CoSO_4 + 6H_2O$. Fleischrote Krystalle (CA.). — $2CH_5N_3 + H_2SO_4 + NiSO_4 + 6H_2O$. Grüne Krystalle (CA.). Gibt mit dem entsprechenden Zinksalz (s. o.) hellgrüne Mischkrystalle. — $3CH_5N_3 + H_3[RhCl_6]$. Karminrote, monokline Prismen (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* 129, 78).

Verbindungen mit Isopolysäuren und Heteropolysäuren des Vanadiums, Molybdäns und Wolframs. $2CH_5N_3 + 2I_2O_5 + V_2O_5 + 5H_2O$. Mikrokrystalliner Niederschlag (ROSENHEIM, YANG, *Z. anorg. Ch.* **129**, 183). — $4CH_5N_3 + H_4[H_2(VS_3)_6] + 18H_2O$. Violett. Ziemlich beständig (FERNANDES, *R. A. L.* [6] **8**, 237). — $4CH_5N_3 + H_4[H_2(VS_5)_6] + 10H_2O$. Zur Formulierung vgl. FE., *R. A. L.* [6] **9**, 412. — $3CH_5N_3 + H_3[HV_2S_9] + 6H_2O$. Zur Formulierung vgl. FE., *R. A. L.* [6] **9**, 411. Rote Krystalle. — $CH_5N_3 + HVS_3 + 2H_2O$. Violett, krystallinisch (FE., *R. A. L.* [6] **8**, 236).

$5CH_5N_3 + H_{10}[H_2(MoO_2S_2)_6] + 9H_2O$. Feuerrotes Krystallpulver (FERNANDES, PALAZZO, *R. A. L.* [6] **5**, 342). — $5CH_5N_3 + H_{10}[H_2(MoOS_3)_3(MoO_2S_2)_3] + 9H_2O$. Rotes Krystallpulver (FE., P.). — $5CH_5N_3 + H_{10}[H_2(MoOS_3)_4(MoO_2S_2)_2] + 7H_2O$. Tiefrotes Krystallpulver (FE., P.). — $5CH_5N_3 + H_{10}[H_2(MoS_4)_6] + 8H_2O$. Dunkelrotes Krystallpulver (FE., P.). — $4CH_5N_3 + H_{10}[H_2(MoO_2S_2)_6] + 8H_2O$. Orangegelbes Pulver (FE., P.). — $4CH_5N_3 + H_{10}[H_2(MoO_2S_2)_3(MoOS_3)_3] + 10H_2O$. Kastanienbraunes Pulver (FE., P.).

$CH_5N_3 + HMoS_6$. Zur Formulierung vgl. FERNANDES, *R. A. L.* [6] **9**, 410. Schwarze, glänzende Krystalle. Sehr beständig. — $4CH_5N_3 + 5MoO_3 + P_2O_3 + 6H_2O$. Nadeln (ROSENHEIM, SCHAPIRO, *Z. anorg. Ch.* **129**, 198). — $5CH_5N_3 + H_6[H_2(MoS_4)_2(VS_3)_4] + 15H_2O$. Tiefviolettes Krystallpulver (FERNANDES, *R. A. L.* [6] **7**, 501). — $5CH_5N_3 + H_7[H_2(MoS_4)_3(VS_3)_3] + 22H_2O$. Violettschwarzes Krystallpulver (FE.). — $5CH_5N_3 + H_8[H_2(MoS_4)_4(VS_3)_2] + 15H_2O$. Dunkelbraunes Krystallpulver (FE.).

$6CH_5N_3 + 2MoO_3 + 4WO_3 + 8H_2O$. Nadeln (FERNANDES, *G.* **56**, 668). — $6CH_5N_3 + 3MoO_3 + 3WO_3 + 8H_2O$. Krystalle (FE.). — $6CH_5N_3 + 4MoO_3 + 2WO_3 + 14H_2O$. Irisierende, doppelbrechende Krystalle (FE.). — $6CH_5N_3 + 10MoO_3 + WO_3 + 10H_2O$. Grünliches Pulver. Unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser (FE.). — $5CH_5N_3 + MoO_3 + 4WO_3 + 9H_2O$. Doppelbrechende Krystalle (FE.). — $5CH_5N_3 + 3MoO_3 + 2WO_3 + 8H_2O$. Doppelbrechende Krystalle (FE.). — $4CH_5N_3 + 5MoO_3 + WO_3 + 7H_2O$. Hellgrüner, einfachbrechender Niederschlag (FE.). — $CH_5N_3 + 12MnO + 12MoO_3 + 18H_2O$. Gelbliches Pulver. Wird durch Wasser unter Bildung von Manganhydroxyd zersetzt (DI CAPUA, *G.* **55**, 915). — $2CH_5N_3 + CoO + 2MoO_3 + 4H_2O$. Karmesinrote Krystalle (DI C.). — $2CH_5N_3 + 7CoO + 7MoO_3 + 18H_2O$. Violetter Niederschlag (DI C.). — $CH_5N_3 + 12CoO + 12MoO_3 + 22H_2O$. Hellvioletter Niederschlag (DI C.). — $5CH_5N_3 + NiO + 6MoO_3 + 12H_2O$. Krystalle (DI C.).

Verbindungen von Guanidin mit organischen Stoffen. Verbindung mit Nitromethan $CH_5N_3 + CH_3O_2N$. Nadeln (aus Alkohol). Wird beim Trocknen gelb (MARCKWALD, STRUWE, *B.* **55**, 462). — Verbindung mit Diäthylpyrophosphat(?) $CH_5N_3 + C_4H_{12}O_7P_2$(?). Sirup. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in Wasser (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 299). Gibt beim Behandeln mit Pikrinsäure Guanidinpikrat. — Formiat $CH_5N_3 + CH_2O_2$. Krystalle (durch Impfung mit Kaliumformiat). F: 70—75° (M., ST.). — Doppelsalze von Guanidinacetat mit Acetaten seltener Erden: $CH_5N_3 + C_2H_4O_2 + Y(C_2H_3O_2)_3$. Krystalle (CANNERI, *G.* **55**, 37). — $CH_5N_3 + C_2H_4O_2 + La(C_2H_3O_2)_3$. Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CA.). — $CH_5N_3 + C_2H_4O_2 + Ce(C_2H_3O_2)_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (CA.). — $CH_5N_3 + C_2H_4O_2 + Pr(C_2H_3O_2)_3$. Hellgrüne Prismen (CA.). — $2CH_5N_3 + 2C_2H_4O_2 + Nd(C_2H_3O_2)_3$. Prismen (CA.). — $CH_5N_3 + C_2H_4O_2 + Nd(C_2H_3O_2)_3$. Hellviolette Prismen (CA.). — $2CH_5N_3 + 2C_2H_4O_2 + Th(C_2H_3O_2)_4$. Prismen (CA.). — Guanidinsalz der Dioxalato-chloro-aquoeisen(III)-säure $2CH_5N_3 + H_2[Fe(C_2O_4)_2Cl(H_2O)]$. Gelbe Krystalle. Läßt sich nicht aus Wasser umkrystallisieren (WEINLAND, SIERP, *Z. anorg. Ch.* **117**, 60, 73). — Guanidinsalz der Vanadylmalonsäure $2CH_5N_3 + H_2[VO(C_3H_2O_4)_2] + H_2O$. Blaue Krystalle (SCHRAMM, *Z. anorg. Ch.* **161**, 251). — Guanidinsalz der Dimalonato-diaquoeisen(III)-säure $CH_5N_3 + H[Fe(C_3H_2O_4)_2(H_2O)_2] + H_2O$. Gelbliches Krystallpulver. Kann nicht aus Wasser umkrystallisiert werden (W., S., *Z. anorg. Ch.* **117**, 67, 82). — Kupfer(II)- und nickel(II)-haltige Guanidin-Biuret-Komplexsalze: $Cu(CH_4N_3)_2 + C_2H_5O_2N_3 + 2H_2O$. Zur Formulierung vgl. TRAUBE, WOLFF, *B.* **60**, 46. Blaue Nadeln. — $4CH_5N_3 + H_4[Cu(C_2H_3O_2N_3)_2] + 2H_2O$. Rote Nadeln (TR., W.). — $2CH_5N_3 + H_2[Ni(C_2H_3O_2N_3)_2] + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (TR., W.). — $4CH_5N_3 + H_4[(C_2H_3O_2N_3)_2Cu]_2 + 2H_2O$. (TR., W.). [MATERNE und GERISCH]

Acetylguanidin $C_3H_7ON_3$ = $HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (H 88; E I 42). Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf Acetylguanidin-acetat und -pikrat: CORDIER, *M.* **47**, 335. Die Salze liefern beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure bis auf 160° Sulfoessigsäure-guanidid (ANDREASCH, *M.* **46**, 641, 642). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1258. — Pikrat $C_3H_7ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: ca. 300° (Zers.) (AN.).

Chloracetyl-guanidin $C_3H_6ON_3Cl$ = $HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ bzw. desmotrope Form (H 88; E I 42). Liefert beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit wäßr. Kaliumsulfit-Lösung Sulfoessigsäure-guanidid (ANDREASCH, *M.* **43**, 489).

Propionylguanidin $C_4H_9ON_3$ = HN:C(NH_2)·NH·CO·CH_2·CH_3 bzw. desmotrope Form (H 88). *B.* Zur Bildung des Hydrochlorids aus Guanidinhydrochlorid und Propionylchlorid vgl. a. ANDREASCH, *M.* **46**, 643. — Pikrat $C_4H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 227°.

[α-Brom-propionyl]-guanidin $C_4H_8ON_3Br$ = HN:C(NH_2)·NH·CO·CHBr·CH_3 bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von Guanidin-hydrochlorid mit α-Brom-propionylbromid im Rohr auf 105—106° (ANDREASCH, *M.* **46**, 23). — $2C_4H_8ON_3Br + H_2PtBr_6$. Orangegelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Butyrylguanidin $C_5H_{11}ON_3$ = HN:C(NH_2)·NH·CO·CH_2·C_2H_5 bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Guanidin-hydrochlorid mit Butyrylchlorid im Rohr auf 105° (ANDREASCH, *M.* **46**, 644). — Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf das Pikrat: CORDIER, *M.* **47**, 335. — $C_5H_{11}ON_3$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther (A.). — Pikrat $C_5H_{11}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Sintert bei 200°; F: ca. 225° (Zers.) (A.).

[α-Brom-butyryl]-guanidin $C_5H_{10}ON_3Br$ = HN:C(NH_2)·NH·CO·CHBr·C_2H_5 bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von Guanidin-hydrochlorid mit α-Brom-butyrylbromid im Rohr auf 105° (ANDREASCH, *M.* **46**, 25). — $C_5H_{10}ON_3Br$ + HBr. Prismen (aus Alkohol). — $2C_5H_{10}ON_3Br + H_2PtCl_4Br_2$. Granatrote Prismen.

Isobutyrylguanidin $C_5H_{11}ON_3$ = HN:C(NH_2)·NH·CO·CH(CH_3)$_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Guanidin-hydrochlorid mit Isobutyrylchlorid im Rohr auf 105—110° (ANDREASCH, *M.* **46**, 645). — $C_5H_{11}ON_3 + HCl + H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Schmilzt wasserfrei bei 122—123°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_5H_{11}ON_3 + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Tafeln. Schmilzt unscharf bei 203° (Zers.). — Pikrat $C_5H_{11}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°.

[α-Brom-isobutyryl]-guanidin $C_5H_{10}ON_3Br$ = HN:C(NH_2)·NH·CO·CBr(CH_3)$_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von Guanidin-hydrochlorid mit α-Brom-isobutyrylbromid im Rohr auf 105° (ANDREASCH, *M.* **46**, 26). — $2C_5H_{10}ON_3Br + H_2PtBr_6$. Granatrote Prismen.

Malonsäuremonoguanidid $C_4H_7O_3N_3$ = HN:C(NH_2)·NH·CO·CH_2·CO_2H bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Äthoxymethylen-malonsäure-äthylester-guanidid mit 50%iger Salzsäure (MITTER, PALIT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 69; *C.* **1926** I, 118). — F: 254° (Zers.).

Guanidincarbonsäure-äthylester, Carbäthoxyguanidin $C_4H_9O_2N_3$ = HN:C(NH_2)·NH·CO_2·C_2H_5 bzw. desmotrope Form (H 89). *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Dicyandiamidin mit chlorwasserstoffhaltigem absolutem Alkohol unter Druck auf 140° (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 510). — Krystalle mit 0,5 H_2O (aus Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 99°, wasserfrei bei 120°; die wasserfreie Verbindung zieht an der Luft Wasser an und schmilzt dann wieder bei 99° (BASTERFIELD, PAYNTER, *Am. Soc.* **48**, 2177). — Physiologische Wirkung auf Kaninchen: BA., PAY. — $C_4H_9O_2N_3 + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 182—183° (PI., BL.). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Guanidincarbonsäure-amid, Aminoformylguanidin, Guanylharnstoff, Dicyandiamidin $C_2H_6ON_4$ = HN:C(NH_2)·NH·CO·NH_2 bzw. desmotrope Form (H 89; E I 42). *B.* Die Bildung aus Cyanamid bei Einw. von verd. Schwefelsäure nach BAUMANN (*B.* **6**, 1374) konnte nicht bestätigt werden (HETHERINGTON, BRAHAM, *Am. Soc.* **45**, 826). Entsteht beim Erhitzen von Dicyandiamid mit wäßr. Ammoniak (D: 0,9) im Rohr auf 150° (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2231). — Zersetzung des Sulfats durch salpetrige Säure: ROSENTHALER, *Bio. Z.* **207**, 300. Das Sulfat wird durch Natronlauge in der Kälte kaum hydrolysiert (CHASTELLAIN, *Helv.* **9**, 215). Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltigem absolutem Alkohol unter Druck auf 140° Guanidincarbonsäure-äthylester (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 510). Beim Behandeln des Sulfats mit Chloracetylchlorid und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Ammoniumsulfit bildet sich das Ammoniumsalz des Sulfoacetyldicyandiamidins HN:C(NH_2)·NH·CO·NH·CO·CH_2·SO_3H(?) (ANDREASCH, *M.* **48**, 490).

Zersetzung von Dicyandiamidinsulfat durch Bodenbakterien: JACOB, ALLISON, BRAHAM, *J. agric. Res.* **28**, 54; *C.* **1925** I, 155. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1258; vgl. a. BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 328, 338.

Nachweis von Dicyandiamidin neben Cyanamid, Guanidin und anderen Stickstoff-Verbindungen: BUCHANAN, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 638; *C.* **1923** IV, 315. Zur Bestimmung in künstlichen Düngemitteln vgl. GRAMMONT, *Bl.* [4] **33**, 126.

$2C_2H_6ON_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 153. — Cu($C_2H_5ON_4$)$_2$ + 3H_2O. Magnetische Susceptibilität: RÂY, BHAR, *J. indian chem. Soc.* **5** [1928], 500. — Ni($C_2H_5ON_4$)$_2$ + 2H_2O. Magnetische Susceptibilität: RÂY, BHAR, *J. indian chem. Soc.* **5**, 499. — Pikrat. Färbt sich bei 235° rot und zersetzt sich bei 265°, ohne zu schmelzen (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2232).

Cyanguanidin, Dicyandiamid $C_2H_4N_4$ = HN:C(NH_2)·NH·CN bzw. desmotrope Form (H 91; E I 42). Zur Konstitution vgl. SMITH, KANE, MASON, *Am. Soc.* **51**, 2522. — *B.* Beim Abdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Cyanamid (COUDER, *C. r.* **180**, 928). Bildung durch Polymerisation von Cyanamid in Gegenwart von Natronlauge verschiedener Konzentration: HETHERINGTON, BRAHAM, *Am. Soc.* **45**, 827. Entsteht bei längerem Erhitzen des Kupfersalzes des Dicyanamids mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 150° (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 11, 21). Beim Erhitzen von Cyanurethan mit Ammoniumsalzen in absol. Alkohol auf 100° (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 512). Beim Behandeln von Biguanidsulfat mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure (PELLIZZARI, *G.* **51** I, 226). Bei der Reduktion von Dicyanamidazid oder Dicyandiazid mit Schwefelwasserstoff in Wasser oder verd. Alkohol (HART, *Am. Soc.* **50**, 1927, 1928). Neben Methylmercaptan beim Erwärmen von S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat mit 5n-Natronlauge oder beim Kochen einer wäßr. Lösung von S-Methyl-isothioharnstoff (ARNDT, *B.* **54**, 2238, 2241).

Darst. Man fügt zu einer unterhalb 30—35° hergestellten wäßrigen Lösung von Calciumcyanamid unterhalb 50° 10%ige Schwefelsäure bis zu einer Wasserstoffionenkonzentration von p_H = 9,6, filtriert und erwärmt die Lösung auf ca. 50°, indem man die angegebene Wasserstoffionenkonzentration durch zeitweiligen Zusatz von Schwefelsäure aufrechterhält; nach Beendigung der Reaktion fügt man Schwefelsäure bis zu p_H = 5,0 hinzu und verdampft die Lösung bei etwa 50° (Ausbeute ca. 95%) (American Cyanamid Comp., D. R. P. 491790; *Frdl.* **16**, 301; vgl. a. HETHERINGTON, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 1061; *C.* **1924** I, 165). Zur Darstellung aus Calciumcyanamid nach SÖLL, STUTZER (*B.* **42**, 4533) vgl. KRETOW, *Ž. chim. Promyšl.* **2**, 351; *C.* **1926** I, 3315.

Krystallographische und röntgenographische Untersuchungen: BAIER, *Z. Kr.* **65**, 719; DEHLINGER, *Z. Kr.* **65**, 286. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 486; *Ph. Ch.* **102**, 334. Spezifische Wärme c_v zwischen 0° und 204°: 0,456 cal/g (PADOA, *G.* **50** II, 316; *R. A. L.* [5] **29** II, 201). Ist nicht piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 253; *C.* **1929** I, 1893). Löslichkeit in Wasser bei 0°: 1,27%, bei 25°: 4,13%, bei 49,8°: 11,80%, bei 60,1°: 18,75%; Löslichkeit in 99,8%igem Alkohol bei 0°: 0,94%, bei 26,4°: 1,70%, bei 49,9°: 3,30%, bei 60,1°: 4,13%; Löslichkeit in Äther bei 0°: 0,0006%, bei 35,3°: 0,0026% (HETHERINGTON, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 1061). Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* **49**, 2164.

Dicyandiamid liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Ammoniak, Melamin (Syst. Nr. 3889) und Melon $(C_2HN_3)_x$ (S. 121), daneben läß sich die Bildung von Cyanamid nachweisen (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2599, 2603; vgl. a. WERNER, BELL, *Soc.* **117**, 1133; BLAIR, BRAHAM, *Am. Soc.* **44**, 2343; FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 506). Beim Schmelzen des Natriumsalzes bildet sich das Trinatriumsalz des $N^2.N^4.N^6$-Tricyan-melamins (Syst. Nr. 3889) (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 27, 30). Über Produkte, die beim Erhitzen von Dicyandiamid bis auf 480° entstehen, vgl. KRETOW, *Ž. chim. Promyšl.* **2**, 482; *C.* **1926** II, 390. Zur Überführung von Dicyandiamid in Dinatriumcyanamid durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd vgl. a. GRUBE, MOTZ, *Ph. Ch.* **118**, 147. Gleichgewichte zwischen Dicyandiamid und Cyanamid in alkal. Lösungen verschiedener Konzentration bei 65,5° und 74°: GRU., MOTZ. Dicyandiamid liefert beim Erhitzen mit 3n-Soda-Lösung unter Druck auf 160° Guanidin (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2233). Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (D: 0,9) im Rohr auf 150—200° entstehen je nach den Reaktionsbedingungen Dicyandiamidin, Guanidin, Ammelid (Syst. Nr. 3889), Ammelin (Syst. Nr. 3889) oder Melamin (Syst. Nr. 3889) (DA., *Am. Soc.* **43**, 2231; vgl. a. DA., UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2599; FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 504). Dicyandiamid liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Ammoniumnitrat auf 130° Biguanidnitrat und Guanidinnitrat, während bei 160° fast ausschließlich Guanidinnitrat entsteht (DA., *Am. Soc.* **43**, 2234; vgl. a. EWAN, YOUNG, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 110 T; *C.* **1921** III, 1230; BLAIR, BRAHAM, *Ind. Eng. Chem.* **16** [1924], 851). Mechanismus und Geschwindigkeit der Bildung von Biguanid und Guanidin beim Schmelzen von Dicyandiamid mit Ammoniumsalzen: BLAIR, BRA., *Am. Soc.* **44**, 2342; vgl. a. DA., *Am. Soc.* **43**, 2235. Kinetik der Umwandlung von Dicyandiamid in Guanidin durch 61%ige Schwefelsäure bei 100—200°: DA., *Am. Soc.* **43**, 670. Dicyandiamid liefert bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure in wäßr. Lösung Tetrazolonimid (Syst. Nr. 4110) (STOLLÉ, SCHICK, D. R. P. 426343; *C.* **1926** I, 2842; *Frdl.* **15**, 184), bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von Salpetersäure salpetersaures Tetrazolon-guanylimid (Syst. Nr. 4110) (ST., *B.* **62**, 1120, 1126). Zersetzung durch salpetrige Säure: ROSENTHALER, *Bio. Z.* **207**, 300. Reaktion mit Natriumarsenit in siedendem Wasser: GUTMANN, *B.* **54**, 1413. Dicyandiamid liefert beim Erhitzen mit Kupferacetat und Wasser das Kupfersalz des Biguanids (ANDREASCH, *M.* **48**, 145).

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet sich 6-Oxo-4-imino-2-methyl-tetrahydro-1.3.5-triazin (Acetoguanid; Syst. Nr. 3888) (ANDREASCH, *M.* **48**, 149). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid auf 120° rhodanwasserstoffsaures Guanidin und wenig Thioammelin (Syst. Nr. 3889) (WERNER, BELL, *Soc.* **117**, 1134), beim Erhitzen auf 160° vorwiegend

Thioammelin (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2604). Thioammelin entsteht auch beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Thioharnstoff auf 160° als Hauptprodukt (DA., UN., *Am. Soc.* **44**, 2604).

Erhitzt man Dicyandiamid mit Methylamin-hydrochlorid auf 180°, so bildet sich hauptsächlich Methylguanidin (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1793; PHILIPPI, MORSCH, *B.* **60**, 2120; vgl. KAPELLER, *B.* **59**, 1652), daneben entstehen 1-Methyl-biguanid und Guanidin (PH., MORSCH). Gibt beim Erhitzen mit Dimethylamin-hydrochlorid auf 130—140° 1.1-Dimethyl-biguanid (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1400; vgl. a. W., B., *Soc.* **121**, 1793), beim Erhitzen auf 180° N.N-Dimethyl-guanidin (W., B., *Soc.* **121**, 1792). Beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid auf 190—200° erhält man $N^2.N^4.N^6$-Triphenyl-melamin, geringe Mengen N.N'-Diphenyl-guanidin und andere Produkte (RIESSER, *H.* **131**, 206). Beim Kochen mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid in wäßr. Lösung entsteht 1.2-o-Phenylen-biguanid $C_6H_4<{NH \atop NH}>C:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Syst. Nr. 3567) (PELLIZZARI, *G.* **51** I, 143). Liefert beim Kochen mit 2-Amino-phenol in wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2-Guanidino-benzoxazol (Syst. Nr. 4278) (SMITH, KANE, MASON, *Am. Soc.* **51**, 2524).

Zersetzung von Dicyandiamid durch Bodenbakterien: LINTER, *C.* **1920** III, 267; JACOB, ALLISON, BRAHAM, *J. agric. Res.* **28**, 54; *C.* **1925** I, 155. Dicyandiamid wirkt schädigend auf den Assimilationsprozeß der Pflanzen (LEMMERMANN, *C.* **1920** III, 940). Weiteres über physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1259; vgl. a. BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 328, 338.

Verwendung zur Darstellung von Alkalicyaniden: ERLWEIN, *Z. ang. Ch.* **16** [1903], 520, 533; KRETOW, *Ž. chim. Promyšl.* **2**, 350, 482; *C.* **1926** II, 390. Überführung in Klebstoffe durch Kondensation mit Formaldehyd: WALLASCH, D. R. P. 323665, 325647; *C.* **1920** IV, 475, 682; *Frdl.* **13**, 661, 662. Verwendung von Gemischen mit Kaliumchlorat oder Ammoniumnitrat als Sprengmittel: BAUMANN, *Ch. Z.* **44**, 474; *C.* **1920** IV, 309.

Dicyandiamid gibt mit α-Naphthol und Natriumhypochlorit in wäßrig-alkoholischer, alkalischer Lösung eine weinrote Färbung (POLLER, *B.* **59**, 1928). Nachweis von Dicyandiamid neben Thioharnstoff und anderen Stickstoff-Verbindungen: BUCHANAN, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 639; *C.* **1923** IV, 315. Nachweis in Pflanzen: KWIECIŃSKI, *C.* **1926** II, 2480. Zur Bestimmung durch Überführung in Dicyandiamidin vgl. GARBY, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 266; *C.* **1925** II, 420. Bestimmung als Silberpikrat-Doppelsalz: HARGER, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 1108; *C.* **1921** II, 398; COCHET, *Ann. Falsificat.* **18**, 473; *C.* **1926** I, 1271; vgl. a. JOHNSON, *J. ind. Eng. Chem.* **13**, 533; *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 125 T; *C.* **1921** IV, 695, 980. Bestimmung in Düngemitteln: MARQUEYROL, LORIETTE, DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **2**, 164; *C.* **1920** IV, 271; HAR., JO.; GRAMMONT, *Bl.* [4] **33**, 128; COCHET.

$KC_2H_3N_4$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Kaliumamid und Dicyandiamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 502). Krystalle. Leicht löslich. — $K_2C_2H_2N_4$. *B.* Aus Dicyandiamid und überschüssigem Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (F.). Krystalle. Sehr schwer löslich. — $CuC_2H_3N_4+2NH_3$. Farblose Krystalle, die sich an der Luft sofort blau färben (F.). Sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak. — $AgC_2H_3N_4$. 100 cm³ Wasser lösen bei 22° 0,72 g (MARQUEYROL, LORIETTE, DESVERGNES, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **2** [1920], 165). Löslichkeit in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser: M., L., D. — $AgC_2H_3N_4+2NH_3$. Krystalle. Verliert bei 40° 1 Mol Ammoniak, schmilzt gegen 60° und gibt bei höherer Temperatur das restliche Ammoniak ab (F.). — $Ag_2C_2H_2N_4$(?) (F.). — $Mg(C_2H_3N_4)_2+2NH_3$. *B.* Durch Einw. von Magnesium auf Dicyandiamid in flüssigem Ammoniak (F.). Krystalle. Unlöslich in flüssigem Ammoniak. — $Ca(C_2H_3N_4)_2+4NH_3$. Krystalle. Geht bei 50° in das Salz $Ca(C_2H_3N_4)_2+NH_3$ über (F.). — Pikrat. F: 310—320° (Zers.) (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2232).

Guanylguanidin, Biguanid, Diguanid $C_2H_7N_5 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 93; E I 44). Für die von Biguanid abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $H_2\overset{1}{N}\cdot C(:\overset{2}{N}H)\cdot\overset{3}{N}H\cdot C(:\overset{4}{N}H)\cdot\overset{5}{N}H_2$. — *B.* Das Nitrat entsteht aus 1 Mol Dicyandiamid und 2 Mol Ammoniumnitrat beim Schmelzen bei 130° oder Erhitzen in wenig Wasser im Rohr auf 130° (DAVIS, *Am. Soc.* **43**, 2235, 2237; vgl. a. BLAIR, BRAHAM, *Am. Soc.* **44**, 2349; WERNER, BELL, *Soc.* **117**, 1133). Das Kupfersalz bildet sich beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Kupferacetat und Wasser (ANDREASCH, *M.* **48**, 145) und bei längerem Erhitzen von Dicyandiamid-Kupfer mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 150° (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 11, 21). Das freie Biguanid erhält man aus dem Sulfat durch Kochen mit Natrium in absol. Alkohol (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1396). — Zur *Darstellung* aus Dicyandiamid und Ammoniumchlorid nach BAMBERGER, DIECKMANN (*B.* **25**, 545) vgl. PELLIZZARI, *G.* **51** I, 226 Anm.; *R. A. L.* [5] **30** I, 173 Anm.; SL.,

TSCH. — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich heftig bei 142° (SL., TSCH.). — Das Sulfat liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure Dicyandiamid (PE.). Beim Verschmelzen des Nitrats mit Ammoniumnitrat bildet sich Guanidinnitrat (DA.; BL., BR.). Das Acetat gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetoguanamin (Formel I; Syst. Nr. 3888) (AN.). Bei kurzem Kochen von Biguanid mit Chloressigsäure-äthylester in verd. Alkohol erhält man Biguanid-essigsäure-(1) und wenig 2.6-Diimino-1.4-methylen-tetrahydro-1.3.5-triazin (Formel II; Syst. Nr. 3888) (SL., TSCH.). — Zersetzung von Biguanidnitrat

```
                                              HN:C——N——C:NH
               N ══C(CH3)                        |    |    |
I.   HN:C<                 >NH        II.       |   CH2   |
               NH·C(:NH)                         |    |    |
                                                N══C——NH
```

durch Bodenbakterien: JACOB, ALLISON, BRAHAM, *J. agric. Res.* **28**, 65; *C.* **1925** I, 155. — Physiologische Wirkung auf Kaninchen: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 291; *C.* **1929** II, 1938. Gravimetrische Bestimmung als Nickelsalz, auch in Gegenwart von Dicyandiamidin: GARBY, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 819; *C.* **1927** II, 143. — $C_2H_7N_5 + 2HCl$. Tafeln. Sintert bei 200°; ist bei 350° vollkommen geschmolzen; sehr leicht löslich in Wasser (ANDREASCH, *M.* **48**, 146). — $Cu(C_2H_6N_5)_2 + H_2O$ (A.). — $Cu(C_2H_6N_5)_2 + 2HCl + 2{,}5H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser). Löslich in Wasser (A.). — $Cu(C_2H_6N_5)_2 + 2HNO_3 + H_2O$. Rote Nadeln. Leicht löslich in Wasser (A.). — $Ni(C_2H_6N_5)_2 + 2H_2O$. Platten. Wird bei 125° wasserfrei (GARBY, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 819; *C.* **1927** II, 143). — $Ni(C_2H_6N_5)_2 + 2HNO_3$. Nadeln (G.). — Acetat $C_2H_7N_5 + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 175°; sehr leicht löslich in Wasser (A.).

N-Oxymethyl-N'-cyan-guanidin $C_3H_6ON_4$ = HO·CH$_2$·NH·C(:NH)·NH·CN bzw. desmotrope Form (H 94). Erweicht bei 120°; ist bei 138° noch nicht geschmolzen (BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 347).

Guanidin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester, N.N'-Dicarbäthoxy-guanidin $C_7H_{13}O_4N_3$ = HN:C(NH·CO$_2$·C$_2$H$_5$)$_2$ bzw. desmotrope Form (H 94). Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (BASTERFIELD, PAYNTER, *Am. Soc.* **48**, 2177). — Physiologische Wirkung auf Kaninchen: B., P.

N-Carbäthoxy-N'-cyan-guanidin (Carbäthoxydicyandiamid) $C_5H_8O_2N_4$ = C$_2$H$_5$·O$_2$C·NH·C(:NH)·NH·CN bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Natriumdicyandiamid mit Chlorameisensäure-äthylester in Äther im Rohr auf 90—100° (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 513). — Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Guanidin-N.N-dicarbonsäure-diäthylester, N.N-Dicarbäthoxy-guanidin $C_7H_{13}O_4N_3$ = HN:C(NH$_2$)·N(CO$_2$·C$_2$H$_5$)$_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Dicarbäthoxycyanamid mit Ammoniumnitrat in absol. Alkohol im Rohr auf 100° (PINCK, BLAIR, *Am. Soc.* **49**, 513). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184° (unkorr.). Löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform.

Hydroxylaminderivate der Kohlensäure.

O.O'-Iminomethylen-bis-[hydroxylamin-N.N-disulfonsäure] (Iminocarbonyldihydroxylamintetrasulfonsäure) $CH_5O_{14}N_3S_4$ = HN:C[O·N(SO$_3$H)$_2$]$_2$. *B.* Das Tetrakaliumsalz entsteht beim Behandeln von hydroxylamin-N.N-disulfonsaurem Kalium mit Bromcyan oder Jodcyan und 1 Mol ca. 6%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1481, 1492). — $K_4CHO_{14}N_3S_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Carbhydroxamsäureäthylester, N-Oxy-urethan $C_3H_7O_3N$ = HO·NH·CO$_2$·C$_2$H$_5$ (H 95). Liefert bei der Einw. von Dimethylsulfat in 20%iger Kalilauge unterhalb 25° N-Methoxy-N-methyl-urethan und wenig N-Methoxy-urethan (MAJOR, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 1479). Wird durch Äthylenchlorhydrin nicht alkyliert; bei der Einw. von Äthylenchlorhydrin auf das Kaliumsalz in Alkohol entsteht hauptsächlich Äthylenoxyd (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2972, 2973). Reagiert mit Äthylenoxyd weder bei Zimmertemperatur noch bei 100° (J., B.). — Natriumsalz. Hygroskopische Krystalle (OESPER, COOK, *Am. Soc.* **47**, 427). — $KC_3H_6O_3N + C_3H_7O_3N$. Verpufft beim Erhitzen (J., B.).

N-Methoxy-urethan $C_4H_9O_3N$ = CH$_3$·O·NH·CO$_2$·C$_2$H$_5$ (H 95). *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf O-Methyl-hydroxylamin in Äther (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1486). In geringer Menge beim Behandeln von N-Oxy-urethan mit Dimethylsulfat in 20%iger Kalilauge unterhalb 25° (MAJOR, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 1479). — Kp: 186—188° (T., O., Z.; M., F.).

N-Äthoxy-urethan $C_5H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 95; E I 45). *B.* In geringer Menge beim Behandeln von N-Oxy-urethan mit Diäthylsulfat in 20%iger Kalilauge bei 60—65° (MAJOR, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 1480). — Kp: 195—196°.

E I 45, Z. 17 v. o. statt „in Äther" lies „in Alkohol".

N-Butyloxy-urethan $C_7H_{15}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-Oxy-urethan mit Butylhalogenid und alkoh. Kalilauge (NEUFFER, HOFFMAN, *Am. Soc.* **47**, 1685). — Öl. Kp_{18}: 98—102°. — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr auf ca. 100° O-Butyl-hydroxylamin.

Oxyharnstoff $CH_4O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form (H 95; E I 45). Wird von HURD, SPENCE (*Am. Soc.* **49**, 268) als HN:C(OH)·NH·OH aufgefaßt. — Physiologische Wirkung: ROSENTHAL, WISLICKI, KOLLAK, *C.* **1928** II, 73.

Methoxyharnstoff $C_2H_6O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in heißer wäßriger Lösung (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1486; JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1537). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 82—83° (T., O., Z.), 84,5° (J., M.). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol (T., O., Z.).

Äthoxyharnstoff $C_3H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Äthyl-hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat in heißer wäßriger Lösung (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1537). — Krystalle (aus Benzol). F: 91,5°. — Gibt beim Erhitzen mit Diäthylmalonsäure-dichlorid in Benzol im Rohr auf 110° 1-Äthoxy-5.5-diäthylbarbitursäure.

[Äthylendioxy]-di-harnstoff, N.N'-Bis-aminoformyl-[O.O'-äthylen-dihydroxylamin] $C_4H_{10}O_4N_4 = [H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_2-]_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von α.α'-Äthylen-dihydroxylamin-sulfat mit Kaliumcyanat in wenig Wasser (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1491). — Krystalle (aus Wasser). F: 190°.

Dichloroximinomethan, Dichlorformaldoxim, Phosgenoxim $CHONCl_2 = CCl_2$: N·OH. Das kryoskopisch in Benzol bestimmte Mol.-Gew. zeigt einen um ca. 15% höheren Wert, als der Formel $CHONCl_2$ entspricht (PRANDTL, SENNEWALD, *B.* **62**, 1758, 1767). — *B.* Beim Behandeln von Trichlornitrosomethan mit Schwefelwasserstoff in Alkohol oder Methanol oder mit Aluminiumamalgam in verd. Methanol (P., S., *B.* **62**, 1766). — Hygroskopische Prismen. Bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht flüchtig. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 39—40°. Kp: 129°; Kp_{28}: 53—54°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Die frisch bereitete wäßrige Lösung reagiert stark sauer und wird allmählich unter Bildung von Hydroxylamin-hydrochlorid zersetzt. Reagiert mit Alkalien und Ammoniak unter Gas- und Wärmeentwicklung und Bildung gelber Lösungen. Der Dampf greift Kautschuk und Kork an. — Besitzt einen unangenehmen, äußerst stechenden Geruch, der in Lösungen noch stärker hervortritt. Der Dampf wirkt stark giftig und reizt die Schleimhäute der Augen und Atmungsorgane. Wirkt ätzend auf die Haut. [MATERNE]

Hydrazinderivate der Kohlensäure.

Hydrazincarbonsäure, Hydrazinoameisensäure, Carbhydrazidsäure, Carbazinsäure $CH_4O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CO_2H$ (H 98; E I 46). Für die von Carbazinsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $\underset{N\beta}{H_2N} \cdot \underset{N\alpha}{NH} \cdot CO_2H$. — Bei der Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung auf die Säure und das Hydrazinsalz wird kein Kohlenoxyd entwickelt (HURTLEY, *Biochem. J.* **15**, 16).

Hydrazincarbonsäure-methylester $C_2H_6O_2N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 46). Liefert mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur N.N'-Bis-carbomethoxymercuri-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester (S. 103) und Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester (DIELS, UTHEMANN, *B.* **53**, 730). Liefert beim Erwärmen mit Allylbromid auf dem Wasserbad N.N-Diallyl-hydrazin-N'-carbonsäure-methylester (DIELS, *B.* **56**, 1934). Das Hydrochlorid liefert mit α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumacetat in Wasser α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester-carbomethoxyhydrazon (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 91, 92).

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester, Hydrazodicarbonsäure-dimethylester $C_4H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 46). *B.* Bei der Einw. von frisch gefälltem Quecksilberoxyd auf Hydrazincarbonsäure-methylester in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (DIELS, UTHEMANN, *B.* **53**, 731). Neben Kohlensäuredimethylester bei der Einw. von Methanol auf Azodicarbonsäure-dimethylester in Gegenwart von Kaliumacetat in Äther unterhalb 20° (D., WULFF, *A.* **437**, 313).

Hydrazincarbonsäure-äthylester, Carbazinsäureäthylester, N-Amino-urethan $C_3H_8O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 98; E I 46). *B.* Zur Bildung aus Hydrazinhydrat und Chlorameisensäureäthylester in Äther (STOLLÉ, BENRATH, *J. pr.* [2] **70** [1904], 276) vgl. v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 256. — Gibt bei der Einw. von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Wasser bei Zimmertemperatur N.N'-Bis-carbäthoxymercuri-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester (S. 103), Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester und andere Produkte (DIELS, UTHEMANN, *B.* **53**, 727). Liefert mit Allylbromid auf dem Wasserbad N.N-Diallyl-hydrazin-N'-carbonsäure-äthylester und geringere Mengen N-Allyl-hydrazin-N'-carbonsäure-äthylester (DIELS, *B.* **56**, 1935). Das Hydrochlorid gibt mit Acetylaceton und Natriumacetat in Eisessig 3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. Nr. 3467) (v. AU., DA.). Bei der Einw. auf 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-äthylester (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3469) (v. AU., *A.* **453**, 231). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Natrium und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Äther ungefähr gleiche Mengen Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester und Hydrazin-tricarbonsäure-triäthylester (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 156).

```
        CH2
H2C  /     \  C=CH
 |            |     \
H2C  \     /  C---N  / N·CO2·C2H5
        CH2
```

Crotonaldehyd-carbäthoxyhydrazon $C_7H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Crotonaldehyd und Hydrazincarbonsäureäthylester in Benzol (v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458**, 203). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 124—125°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, heißem Wasser und heißem Benzol, schwer in Ligroin.

Hydrazin-N.N-dicarbonsäure-diäthylester $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Benzaldehyd-phenylhydrazon bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzaldehyd-dicarbäthoxyhydrazon in siedendem 50%igem Alkohol (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 154). — Prismen. F: 29—30°. Kp_{12}: 138—139°; destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 235—260° und geht dabei teilweise in Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester und andere Produkte über. — Liefert mit Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther Hydrazintricarbonsäure-triäthylester. — $C_6H_{12}O_4N_2 + HCl$ (über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 35°). Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt lufttrocken bei 83,5°, nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 107—108°.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester, Hydrazodicarbonsäure-diäthylester $C_6H_{12}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 98; E I 46). *B.* Zur Bildung aus Hydrazinhydrat und Chlorameisensäureäthylester nach CURTIUS, HEIDENREICH (*J. pr.* [2] **52** [1895], 476) vgl. INGOLD, WEAVER, *Soc.* **127**, 381. Entsteht neben anderen Verbindungen aus Hydrazincarbonsäure-äthylester bei der Einw. von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Wasser bei Zimmertemperatur (DIELS, UTHEMANN, *B.* **53**, 728) und bei aufeinanderfolgender Einw. von Natrium und Chlorameisensäureäthylester in absol. Äther (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 157). Beim Schütteln von Hydrazintricarbonsäure-triäthylester mit 10%iger wäßriger Kalilauge oder mit Dipropylamin (D., BORGWARDT, *B.* **53**, 157). Entsteht aus Azodicarbonsäure-diäthylester bei der Einw. von N.N-Diallyl-hydrazin oder N.N-Diphenyl-hydrazin in Äther bei —10° (D., *B.* **56**, 1936, 1937) und bei der Einw. der beiden stereoisomeren ω-p-Anisidino-acetophenon-o-tolylhydrazone (BUSCH, FRIEDENBERGER, TISCHBEIN, *B.* **57**, 1788). Bei der Einw. von Alkalien auf Bis-[α.β-dicarbäthoxy-hydrazino]-cyanessigsäure-äthylester(?) (Syst. Nr. 292) (D., BEHNCKE, *B.* **57**, 654).

Hydrazintricarbonsäure-triäthylester $C_9H_{16}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Hydrazodicarbonsäure-diäthylester bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Hydrazin in Alkohol (INGOLD, WEAVER, *Soc.* **127**, 381) und bei aufeinanderfolgender Einw. von Natrium und Chlorameisensäureäthylester auf Hydrazincarbonsäureäthylester in Äther (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 156). Aus Hydrazin-N.N-dicarbonsäure-diäthylester und Chlorameisensäureäthylester in Äther (D., B., *B.* **53**, 155). — Öl. Kp_{23}: 200—201° (I., W.); Kp_{9}: 184—186° (unter geringer Zersetzung) (D., B.). — Liefert beim Schütteln mit 10%iger wäßriger Kalilauge Hydrazodicarbonsäure-diäthylester (D., B.). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von fein verteiltem Kalium und Chlorameisensäureäthylester in Toluol Hydrazintetracarbonsäure-tetraäthylester (D., B.). Liefert beim Schütteln mit Dipropylamin Hydrazodicarbonsäure-diäthylester und Dipropylcarbamidsäure-äthylester (D., B.).

Hydrazintetracarbonsäure-tetraäthylester $C_{12}H_{20}O_8N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2N\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hydrazintricarbonsäure-triäthylester durch Behandlung mit fein verteiltem Kalium in Toluol unter gelindem Erwärmen, Zusatz von Chlorameisensäureäthylester und nachfolgendes Kochen (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 156). — Öl. $Kp_{0,66}$: 145—146°.

Hydrazincarbonsäure-propylester, Carbazinsäurepropylester $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorameisensäurepropylester und Hydrazinhydrat in Methanol (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 92). — Das Hydrochlorid liefert mit α-Äthyl-acetessigsäure-äthyl-

ester in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung im Rohr bei 110° 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-propylester, bei 160° 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5). — $C_6H_{10}O_2N_2$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 51°. Schwer löslich in Petroläther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, leicht in Wasser.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dibutylester, Hydrazodicarbonsäure-dibutylester $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CO_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorameisensäure-butylester und Hydrazinhydrat in Pyridin + Wasser (Dox, *Am. Soc.* **48**, 1954). — Krystalle (aus Benzol). F: 47°.

Hydrazincarbonsäure-amid, Semicarbazid $CH_5ON_3 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 98; E I 47). Für die von Semicarbazid abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $\overset{1}{H_2N}\cdot\overset{2}{NH}\cdot\overset{3}{CO}\cdot\overset{4}{NH_2}$. — *B.* Entsteht in Spuren bei der Einw. von 1 Mol wasserfreiem Hydrazin auf 2—3 Mol Eisenpentacarbonyl (Hieber, Sonnekalb, *B.* **61**, 562). — Zur Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Nitroharnstoff vgl. a. Bircher, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 391. — Elektrolytische Dissoziationskonstante in wäßr. Lösung bei 20° als Base: $2,9\times10^{-11}$; als Säure: $1,6\times10^{-11}$ (colorimetrisch mit Hilfe von Indikatoren bestimmt) (Kolthoff, *R.* **39**, 674).

Bei längerem Kochen einer mit Soda neutralisierten wäßrigen Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid entsteht Hydrazodicarbonamid (Neuberg, Kobel, *Bio. Z.* **191**, 474; **199**, 230). Bei der Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung wird außer Stickstoff (Linch, *Soc.* **101** [1912], 1756) auch Kohlendioxyd und etwas Kohlenoxyd entwickelt (Hurtley, *Biochem. J.* **15**, 16). Bei der Umsetzung von Semicarbazid-hydrochlorid mit Jod und Kaliumdicarbonat in Wasser entsteht Kaliumcyanat (Lebouco, *Ann. Falsificat.* **21** [1928], 596). Zersetzt sich bei der Einw. einer Lösung von Jodtrichlorid in konz. Salzsäure unter Bildung von Ammoniumchlorid, Stickstoff und Kohlendioxyd (Chattaway, Garton, *Soc.* **125**, 187). Über Stickstoffentwicklung bei der Einw. von salpetriger Säure vgl. Plimmer, *Soc.* **127**, 2655; Rosenthaler, *Bio. Z.* **207**, 300. Semicarbazid-hydrochlorid gibt mit 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol und Natriumacetat in siedendem verdünntem Alkohol 1-[2.4-Dinitro-phenyl]-semicarbazid (Syst. Nr. 2068) (Giua, *G.* **53**, 848); reagiert analog mit Pikrylchlorid unter Bildung von 1-Pikryl-semicarbazid (G., Petronio, *J. pr.* [2] **110**, 304), mit 5-Chlor-1.2.4-trinitrobenzol unter Bildung von 1-[5-Chlor-2.4-trinitro-phenyl]-semicarbazid (G., *G.* **53**, 847), mit 2.3.4-Trinitro-toluol unter Bildung von 1-[2.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-semicarbazid, mit 2.4.5-Trinitro-toluol unter Bildung von 1-[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-semicarbazid und geringen Mengen Cyanursäure (G., *G.* **53**, 846, 847). Semicarbazid vereinigt sich mit ω-Nitro-styrol zu 1-[β-Nitro-α-phenyl-äthyl]-semicarbazid (Worrall, *Am. Soc.* **49**, 1604). Semicarbazid liefert mit 1-Formyl-cyclohexanon-(2) bzw. 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) je nach den Reaktionsbedingungen 1-Formyl-cyclohexanon-(2)-disemicarbazon, 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid oder 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid (Formeln I und II; Syst. Nr. 3469) oder ein Gemisch der beiden letztgenannten Verbindungen (v. Auwers, Buschmann, Heidenreich, *A.* **435**, 298). Beim Erhitzen von Semicarbazid

```
       CH2                          CH2
   H2C/   \C—CH\              H2C/   \C═CH\                        NH
I.  |      ‖     >N      II.   |      |     >N·CO·NH2    III.  C<———O———C
   H2C\   /C—N/               H2C\   /C═N/                     ‖          ‖
       CH2     |                    CH2                         N ———————— N
             CO·NH2
```

mit Harnstoff auf 140° entsteht 3.5-Endoxy-1.2.4-triazol (Formel III; Syst. Nr. 4671) (Guha, Sen, *J. indian chem. Soc.* **4**, 50; *C.* **1927** II, 432). Semicarbazid liefert mit Äthylxanthogenameisensäureäthylester in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad, Semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester (S. 134) (Guha, Dutt, *J. indian chem. Soc.* **6**, 80; *C.* **1929 I**, 2780). Gibt mit Schwefelkohlenstoff in siedender alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz der Semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) (Arndt, Bielich, *B.* **56**, 2281). Freies Semicarbazid liefert mit α-Äthyl-acetessigsäure-methylester in konzentrierter wäßriger Lösung α-Äthyl-acetessigsäure-methylester-semicarbazon und wenig 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid; bei der entsprechenden Umsetzung mit Semicarbazid-hydrochlorid in wenig Wasser entsteht ausschließlich das Pyrazolon-Derivat (Backer, Meyer, *R.* **45**, 94). Semicarbazid gibt mit Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1) in essigsaurer, salzsaurer oder schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur oder bei —15° 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 3644) (v. Auwers, *A.* **453**, 234). Beim Kochen von Semicarbazid-hydrochlorid mit Anilin bildet sich N.N'-Diphenyl-harnstoff; analog verläuft die Einw. von o- und p-Toluidin, Benzylamin und 2.3-Dimethyl-anilin (Mazurewitsch, *Bl.* [4] **35**, 1184; Ж. **56**, 56). Semicarbazid liefert mit Phenylsenföl in sodaalkalischer wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung 4-Phenyl-1-aminoformyl-thiosemicarbazid (Syst. Nr. 1637 d) (Arndt, Milde,

TSCHENSCHER, *B.* **55**, 349; A., EISTERT, *B.* **60**, 2600; ROSENTHALER, *Ar.* **1927**, 113); reagiert analog mit Allylsenföl (Ro.).

Giftwirkung auf Malzamylase: OLSSON, *H.* **117**, 99. Zum physiologischen Verhalten vgl. a. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1288. — Bestimmung von Semicarbazid durch Oxydation mit Kaliumjodat oder Kaliumbromat in salzsaurer Lösung und nachfolgende jodometrische Titration: KURTENACKER, KUBINA, *Fr.* **64**, 389; VEIBEL, *Bl.* [4] **41**, 1413. Mikrobestimmung durch Hydrolyse mit Salzsäure unter Zusatz von Quecksilber(II)-chlorid und Bestimmung des entwickelten Ammoniaks nach KJELDAHL: HOBSON, *Soc.* **1929**, 1384; vgl. dazu V., *Soc.* **1929**, 2423. Reinheitsprüfung von Semicarbazid-hydrochlorid: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 555.

Acetaldehyd-semicarbazon $C_3H_7ON_3 = CH_3 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 101; E I 48). *B.* Aus Malonaldehydsäure-semicarbazon beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Wasser (RINKES, *R.* **46**, 274). — Schmilzt langsam erhitzt bei 163° bis 164°, rasch erhitzt bei 172°, auf dem Maquenneschen Block bei 173° (VEIBEL, *Bl.* [4] **41**, 1412). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz bei 20° in alkoh. Lösung 1-Äthyl-semicarbazid, in Eisessig-Lösung hauptsächlich 1-Äthyl-1(oder 4)-acetyl-semicarbazid (TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1796). Beim Kochen mit 84%iger Phosphorsäure wird fast quantitativ Acetaldehyd abgespalten (KOBEL, TYCHOWSKI, *Bio. Z.* **199**, 222). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Toluol auf 130—135° Hydrazodicarbonamid und Acetaldehydphenylhydrazon (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2370).

Bromacetaldehyd-semicarbazon $C_3H_6ON_3Br = CH_2Br \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: ca. 128° (Zers.) (HIBBERT, HILL, *Am. Soc.* **45**, 743), 130° (STEPANOW, PREOBRASHENSKI, SCHTSCHUKINA, *B.* **58**, 1720). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Benzol (H., H.).

Propionaldehyd-semicarbazon $C_4H_9ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 101; E I 48). Krystalle (aus Benzol). F: 98—99° (TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1796). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Methanol bei 17—18° 1-Propyl-semicarbazid (Syst. Nr. 387).

Aceton-semicarbazon $C_4H_9ON_3 = (CH_3)_2C{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 101; E I 48). Schmilzt langsam erhitzt bei 187°, rasch erhitzt bei 195°, auf dem Maquenneschen Block bei 192° (VEIBEL, *Bl.* [4] **41**, 1412). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung unter Druck 1-Isopropyl-semicarbazid (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1559). Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin 1-Benzoyl-semicarbazid (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **117**, 759). Analog wie mit β-Naphthylamin (BORSCHE, *B.* **34** [1901], 4302) reagiert Aceton-semicarbazon auch beim Erhitzen mit l-Menthylamin (WILSON, CRAWFORD, *Soc.* **127**, 106), d-Bornylamin (GOODSON, *Soc.* **1927**, 1998), Benzylamin und α-Phenäthylamin (WILSON, HOPPER, CRAWFORD, *Soc.* **121**, 867, 868), 3-Amino-benzoesäure-äthylester und 4-Amino-benzoesäure-äthylester (WILSON, CRAWFORD, *Soc.* **127**, 106, 107) unter Bildung substituierter Aceton-semicarbazone $(CH_3)_2C{:}N \cdot N \cdot CO \cdot NH \cdot R$; daneben treten in einzelnen Fällen auch Hydrazodicarbonamid, Harnstoffe $(R \cdot NH)_2CO$ und andere Produkte auf. Beim Erhitzen mit 1 Mol Anthranilsäuremethylester auf 195° erhält man hauptsächlich 3-Amino-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3591), neben 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin, Dimethylketazin und einer bei 420° (im vorgewärmten Bad) schmelzenden Substanz (WILSON, CRAWFORD, *Soc.* **127**, 109). Gibt beim Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Phenylhydrazin in Toluol Acetonphenylhydrazon, Semicarbazid, Hydrazodicarbonamid und geringe Mengen 1-Phenyl-5-isopropyliden-carbohydrazid (SUTHERLAND, WILSON, *Soc.* **125**, 2147); reagiert analog mit p-Tolylhydrazin (BAIRD, W., *Soc.* **1926**, 2373). Gibt mit α-Methyl-phenylhydrazin in Toluol-Lösung bei 130—135° 1-Methyl-1-phenyl-5-isopropyliden-carbohydrazid und geringere Mengen Aceton-methylphenylhydrazon und Hydrazodicarbonamid; bei der Umsetzung mit N.N-Diphenyl-hydrazin erhält man fast ausschließlich 1.1-Diphenyl-5-isopropyliden-carbohydrazid (B., W., *Soc.* **1926**, 2373, 2374). — Gibt mit wenig Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine hellorange Färbung (STOBBE, BREMER, *J. pr.* [2] **123**, 252).

α.α.α-Trifluor-aceton-semicarbazon $C_4H_6ON_3F_3 = CF_3 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 127° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 178; *C.* **1927** II, 42). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther.

α.α'-Dichlor-aceton-semicarbazon $C_4H_7ON_3Cl_2 = (CH_2Cl)_2C{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 120° (VAN ROMBURGH, *Versl. Akad. Amsterdam* **31** [1922], 655). Zersetzt sich leicht bei längerem Erwärmen der Lösungen.

α.β-**Dichlor-butyraldehyd-semicarbazon** $C_5H_9ON_3Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 96—97° (HELFERICH, BESLER, *B.* **57**, 1277).

Methyläthylketon-semicarbazon $C_5H_{11}ON_3 = C_2H_5\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 102; E I 48). Schmilzt langsam erhitzt bei 143°, rasch erhitzt oder auf dem Maquenneschen Block bei 148° (VEIBEL, *Bl.* [4] **41**, 1412); F: 141° (GUILLISSEN, *Chim. et Ind.* **17** [1927], Sonder-Nr., S. 155 C), 140° (MEERWEIN, BERSIN, BURNELEIT, *B.* **62**, 1006). — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phenylhydrazin in Toluol auf 80—90° Semicarbazid, Hydrazodicarbonamid und Methyläthylketon-phenylhydrazon (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2371). — Gibt mit wenig Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine hellorange Färbung (STOBBE, BREMER, *J. pr.* [2] **123**, 252).

Methylpropylketon-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 103; E I 49). F: 110,5—111,4° (GUILLISSEN, *Chim. et Ind.* **17** [1927], Sonder-Nr., S. 155 C), 108° (PRINGSHEIM, LEIBOWITZ, *B.* **56**, 2040). — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phenylhydrazin in Toluol auf 130—135° Hydrazodicarbonamid und Methylpropylketon-phenylhydrazon (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2371).

Diäthylketon-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = (C_2H_5)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 103; E I 49). F: 139° (KON, *Soc.* **119**, 821; BAERTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31** [1922], 186; PRINGSHEIM, GORGAS, *B.* **57**, 1565), 138° (GUILLISSEN, *Chim. et Ind.* **17** [1927], Sonder-Nr., S. 155 C). — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Toluol auf 130—150° Hydrazodicarbonamid, Diäthylketon-phenylhydrazon, 1-Phenyl-5-diäthylmethylen-carbohydrazid und eine bei 180—181° schmelzende Substanz (Tafeln aus Alkohol) (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2371).

Methylisopropylketon-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 103; E I 49). F: 114° (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* **59**, 383; Ж. **57**, 352), 108° (GUILLISSEN, *Chim. et Ind.* **17** [1927], Sonder-Nr., S. 155 C).

Isovaleraldehyd-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 127° (CURTIS, DAY, KIMMINS, *Soc.* **123**, 3135), 107° (SEMMLER, *B.* **42** [1909], 2015).

Trimethylacetaldehyd-semicarbazon $C_6H_{13}ON_3 = (CH_3)_3C\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 103; E I 49). F: 190,5° (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* **59**, 381; Ж. **57**, 351).

n-Capronaldehyd-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 103; E I 49). F: 113,5—114° (NOMURA, IWAMOTO, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **17**, 980; *C.* **1929** II, 3021).

Methylbutylketon-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 103; E I 49). F: 121—122,5° (TSURUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 679; *C.* **1927** II, 2743), 121° (SUIDA, PÖLL, *M.* **48**, 183).

Äthylpropylketon-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 103; E I 49). F: 118° (BAERTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 422; *C.* **1923** III, 124), 113° (PRINGSHEIM, SCHREIBER, *Cellulosech.* **8**, 63; *C.* **1927** II, 1224), 110,5° (DELABY, DUMOULIN, *C. r.* **180**, 1279; *Bl.* [4] **39**, 1583).

Äthyl-[γ-chlor-propyl]-keton-semicarbazon $C_7H_{14}ON_3Cl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 49). F: 98—99° (BOOSERÉ, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 29; *C.* **1923** III, 1161). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol. — Geht beim Aufbewahren unter Entwicklung eines stechenden Geruchs in ein zähflüssiges Produkt über.

Methylisobutylketon-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 104; E I 48). Blättchen. F: 127° (WINDAUS, EHRENSTEIN, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1922**, 3; *C.* **1923** I, 831), 128° (SUIDA, PÖLL, *M.* **48**, 183), 129—130° (WIELAND, *B.* **58**, 2016).

Methyl-tert.-butyl-keton-semicarbazon, Pinakolin-semicarbazon $C_7H_{15}ON_3 = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 104). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phenylhydrazin in Toluol auf 130—135° Hydrazodicarbonamid, Methyl-tert.-butyl-keton-phenylhydrazon und Methyl-tert.-butyl-keton-[4-anilino-semicarbazon] (Syst. Nr. 2040) (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2371).

Önanthaldehyd-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 104; E I 49). F: 111—112° (NOMURA, IWAMOTO, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **17**, 980; *C.* **1929** II, 3021). — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phenylhydrazin in Toluol auf 130—135° Hydrazodicarbonamid, Önanthaldehyd-[4-anilino-semicarbazon] (Syst. Nr. 2040) und Önanthaldehyd-phenylhydrazon (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2370). Bei der analogen Einw. von α-Methyl-phenylhydrazin entstehen Hydrazodicarbonamid, Önanthaldehyd-methylphenylhydrazon und andere Produkte (B., W., *Soc.* **1926**, 2374).

Methyl-n-amyl-keton-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 104; E I 49). F: 122—123° (STÄRKLE, *Bio. Z.* **151**, 383), 122° (STOKOE, *Biochem. J.* **22**, 84), 120—122° (TSURUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 681; *C.* **1927** II, 2743), 120° (WEIZMANN, GARRARD, *Soc.* **117**, 338)[1]. Löslich in Alkohol (STOKOE).

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [1. I. 1930] beschreiben RAPSON, SHUTTLEWORTH (*Soc.* **1940**, 99) eine labile Form vom Schmelzpunkt 96—97°.

Brommethyl-n-amyl-keton-semicarbazon $C_8H_{16}ON_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(CH_2Br):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 245—248° (Zers.) (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 22).

Äthylbutylketon - semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 49). Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (im Quecksilberbad) (DELABY, DUMOULIN, *Bl.* [4] **39**, 1583).

Dipropylketon - semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 104; E I 49). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Toluol auf 130—135° Hydrazodicarbonamid, Dipropylketon-phenylhydrazon und Dipropylketon-[4-anilino-semicarbazon] (Syst. Nr. 2040) (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2372).

Methylisoamylketon-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 105; E I 50). F: 142—143° (LOCQUIN, HEILMANN, *C. r.* **181**, 122; *Bl.* [4] **45**, 873).

β-Methyl-n-capronaldehyd-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 108—109° (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 498; *C.* **1925** I, 358).

sek.-Butyl-aceton-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol und Petroläther), Nadeln (aus Wasser). F: 106° (SUIDA, PÖLL, *M.* **48**, 189), 127—128° (RHINESMITH, *Am. Soc.* **58** [1936], 597).

Diisopropylketon-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = [(CH_3)_2CH]_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 105; E I 50). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phenylhydrazin in Toluol auf 130—135° Diisopropylketon-[4-anilino-semicarbazon] (Syst. Nr. 2040) (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1926**, 2372).

Methyldiäthylacetaldehyd-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3 = (C_2H_5)_2C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 174° (FAWORSKI, SSALESSKAJA-KIBARDINA, *Bl.* [4] **37**, 1232; Ж. **57**, 293).

Caprylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 105; E I 50). F: 98° (RINKES, *R.* **45**, 821).

[α-Chlor-äthyl]-n-amyl-keton-semicarbazon $C_9H_{18}ON_3Cl = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(CHCl\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 145° (DETOEUF, *Bl.* [4] **31**, 175).

Propylbutylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 96° (BLAISE, *C. r.* **176**, 1150).

2-Methyl-heptanon-(5)-semicarbazon, Äthylisoamylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 105). F: 131—132° (THOMS, KAHRE, *Ar.* **1925**, 246).

2-Methyl-heptanon-(6)-semicarbazon, Methylisohexylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 105; E I 50). Tafeln (aus Aceton). F: 152—153° (HEILBRON, THOMPSON, *Soc.* **1929**, 888; LOCQUIN, HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 875), 153° (WIELAND, *B.* **58**, 2016), 156—157° (SPÄTH, KLAGER, *B.* **67** [1934], 868).

3-Methyl-heptanon-(2)-semicarbazon, α-Methyl-α-butyl-aceton-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus verd. Methanol). F: 82° (POWELL, *Am. Soc.* **46**, 2516).

3-Äthyl-hexanon-(5)-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = (C_2H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Äthylacetat + Petroläther), Nadeln (aus Methanol). F: 141—142° (KON, *Soc.* **119**, 822).

2.2-Dimethyl-hexanon-(3)-semicarbazon, Propyl-tert.-butyl-keton-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_3C\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 149—150° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 370), 153—154° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **178**, 2097; *Bl.* [4] **39**, 434).

2.5-Dimethyl-hexanon-(3)-semicarbazon, Isopropylisobutylketon-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 50). F: 139—140° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 392).

3.3-Dimethyl-hexanon-(2)-semicarbazon, α.α-Dimethyl-α-propyl-aceton-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Ligroin + Alkohol). F: 119—120° (Quecksilberbad) (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **178**, 2097; *Bl.* [4] **39**, 433). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

3.4-Dimethyl-hexanon-(2)-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (vgl. E I 50). F: 124—126° (POWELL, SECOY, *Am. Soc.* **53** [1931], 768).

3-Methyl-3-äthyl-pentanon-(2)-semicarbazon, α-Methyl-α.α-diäthyl-aceton-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = (C_2H_5)_2C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (NYBERGH, *B.* **55**, 1962). Schwer löslich in Alkohol.

2.2.4-Trimethyl-pentanon-(3)-semicarbazon, Pentamethylaceton-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 132° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **179**, 55; *Bl.* [4] **39**, 437).

2.3.3-Trimethyl-pentanon-(4)-semicarbazon $C_9H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 150—151° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **179**, 55; *Bl.* [4] **39**, 436).

Nonylaldehyd-semicarbazon, Pelargonaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 105). Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 100° (WAGNER, *Öl-Fett-Ztg.* **24**, 341; *C.* **1927** II, 708).

Methyl-n-heptyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 105; E I 51). Krystalle (aus Methanol). F: 119—120° (STÄRKLE, *Bio. Z.* **151**, 384), 119° (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 353), 118—119,5° (TSUBUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 683; *C.* **1927** II, 2743), 118° (STOKOE, *Biochem. J.* **22**, 84).

Propyl-n-amyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 105; E I 51). Nadeln (aus Ligroin). F: 60—61° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1080, 1083). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser.

2-Methyl-octanon-(3)-semicarbazon, Isopropyl-n-amyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Petroläther). F: 75° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1083). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser.

3-Methyl-octanon-(4)-semicarbazon, Butyl-sek.-butyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. F: 88—90° (VAVON, IWANOW, *C. r.* **177**, 454).

2.2-Dimethyl-heptanon-(3)-semicarbazon, Butyl-tert.-butyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_3C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol + Petroläther oder aus Methanol). F: 142—143° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **178**, 2097; LEERS, *Bl.* [4] **39**, 653).

2.4-Dimethyl-heptanon-(5)-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 129° (THOMS, KAHRE, *Ar.* **1925**, 248).

Diisobutylketon-semicarbazon, Isovaleron-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 106; E I 51). Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 121° (KUBOTA, YOSHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 50; *C.* **1925** II, 1582), 119° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 392).

3.3-Dimethyl-heptanon-(2)-semicarbazon, α.α-Dimethyl-α-butyl-aceton-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 130—131° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **178**, 2097), 130,5° (LEERS, *Bl.* [4] **39**, 651).

3.5-Dimethyl-heptanon-(4)-semicarbazon, Di-sek.-butyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = [C_2H_5 \cdot CH(CH_3)]_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 83—84° (VAVON, IWANOW, *C. r.* **177**, 454).

2.2.5-Trimethyl-hexanon-(3)-semicarbazon, Isobutyl-tert.-butyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_3$. Krystalle (aus Ligroin + Alkohol). F: 145° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **179**, 56; LEERS, *Bl.* [4] **39**, 654).

2.4.4-Trimethyl-hexanon-(5)-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Ligroin + Alkohol). F: 133° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **179**, 55; LEERS, *Bl.* [4] **39**, 653).

2.2.3.3-Tetramethyl-pentanon-(4)-semicarbazon, Pennon-semicarbazon $C_{10}H_{21}ON_3 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 207° bis 208° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **178**, 1181; *Bl.* [4] **35**, 757).

10-Brom-decanal-(1)-semicarbazon, ω-Brom-n-caprinaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{22}ON_3Br = CH_2Br \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 85,5—86,5° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1078).

Methyl-n-octyl-keton-semicarbazon $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 51). Krystalle (aus verd. Methanol). F: 124—125° (TSUBUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 684; *C.* **1927** II, 2743), 122—123° (VOGEL, *Soc.* **1929**, 732), 121° (RUZICKA, BRUGGER, *Helv.* **9**, 397, 398).

2.2-Dimethyl-octanon-(3)-semicarbazon, tert.-Butyl-n-amyl-keton-semicarbazon $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_3$. Nadeln (aus Ligroin + Alkohol). F: 139—140° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **178**, 2098; LEERS, *Bl.* [4] **39**, 655).

2.6-Dimethyl-octanon-(4)-semicarbazon $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91,5° (JONES, SMITH, *Soc.* **127**, 2535; J., *Soc.* **1926**, 2769).

2.6-Dimethyl-octanal-(8)-semicarbazon, Dihydrocitronellal-semicarbazon $C_{11}H_{23}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Semicarbazon der rechtsdrehenden Form. Krystalle. F: 78—79° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 2272; SABETAY, BLÉGER, *Bl.* [4] **43**, 844), 78° (SUZUKI, *Chem. N.* **139**, 153; *C.* **1929** II, 2551).

b) Semicarbazon des inakt. Präparats von v. Braun, Kaiser. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 92—93° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 2272).

c) Semicarbazon des inakt. Präparats von Rupe, Giesler (vgl. E II **1**, 765). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97° (RUPE, GIESLER, *Helv.* **11**, 665).

3.3-Dimethyl-octanon-(2)-semicarbazon $C_{11}H_{23}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Methanol). F: 106° (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **178**, 2097; LEERS, *Bl.* [4] **39**, 654).

2.5.5-Trimethyl-heptanon-(4)-semicarbazon, Tetrahydroartemisiaketon-semicarbazon $C_{11}H_{23}ON_3 = C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 134—135° (ASAHINA, YOSHITOMI, *Ber. Schimmel* **1918**, 6).

Methyl-n-nonyl-keton-semicarbazon $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 106; E I 51). F: 123—124° (STÄRKLE, *Bio. Z.* **151**, 384), 123° (STOKOE, *Biochem. J.* **22**, 84), 122° (SCHMALFUSS, TREU, *Bio. Z.* **189**, 49), 120°, bei wiederholtem Schmelzen 116° (BROOKE, *Philippine J. Sci.* **30** [1926], 206).

Chlormethyl-n-nonyl-keton-semicarbazon $C_{12}H_{24}ON_3Cl = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_2Cl):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 155—157° (Zers.) (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 24).

Brommethyl-n-nonyl-keton-semicarbazon $C_{12}H_{24}ON_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_2Br):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 235—238° (Zers.) (GRIGNARD, PERRICHON, *A. ch.* [10] **5**, 23).

Äthyl-n-octyl-keton-semicarbazon $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 51). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 91—92° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 239).

Propyl-n-heptyl-keton-semicarbazon $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 54—56° (v. BRAUN, KRÖPER, *B.* **62**, 2883).

Butyl-n-hexyl-keton-semicarbazon $C_{12}H_{25}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$ (E I 51). Krystalle (aus Methanol). F: 75° (v. BRAUN, KRÖPER, *B.* **62**, 2884). Das E I 51 beschriebene Präparat von BYRTSCHENKO (Ж. **42**, 878; *C.* **1910** II, 1744) war nicht einheitlich (v. B., K.).

Di-n-amylketon-semicarbazon $C_{12}H_{25}ON_3 = (CH_3\cdot[CH_2]_4)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Ölig (v. BRAUN, KRÖPER, *B.* **62**, 2885).

2.6-Dimethyl-nonanal-(9)-semicarbazon, γ.η-Dimethyl-nonylaldehyd-semicarbazon $C_{12}H_{25}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Semicarbazon des rechtsdrehenden Präparats von v. Braun, Kaiser. Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 67—69° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 2274).

b) Semicarbazon des inaktiven Präparats von Heilbron, Thompson. Tafeln (aus Aceton). F: 115—116° (HEILBRON, THOMPSON, *Soc.* **1929**, 892).

Laurinaldehyd-semicarbazon $C_{13}H_{27}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 106). F: 101—102° (SIGMUND, *M.* **52**, 190).

Methyl-n-undecyl-keton-semicarbazon $C_{14}H_{29}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 106; E I 52). F: 118—119° (ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 5; *C.* **1926** I, 2670), 115—116° (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* **11**, 685).

2.6-Dimethyl-undecanon-(10)-semicarbazon, Hexahydropseudojonon-semicarbazon $C_{14}H_{29}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 52). Tafeln (aus Methanol). F: 97—98° (HEILBRON, THOMPSON, *Soc.* **1929**, 888), 95—96° (F. G. FISCHER, LÖWENBERG, *A.* **475**, 190).

Methyl-n-dodecyl-keton-semicarbazon $C_{15}H_{31}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 115—117° (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* **11**, 685).

2.6.10-Trimethyl-undecanal-(1)-semicarbazon, α.ε.ι-Trimethyl-undecylaldehyd-semicarbazon $C_{15}H_{31}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 235—237° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 1491).

Semicarbazon des 2-Methyl-tetradecanons-(13) oder des 4-Methyl-tetradecanons-(2) $C_{16}H_{33}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_{10}\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (RUZICKA, SCHINZ, PFEIFFER, *Helv.* **11**, 691).

2.6.10-Trimethyl-dodecanon-(11)-semicarbazon $C_{16}H_{33}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 45,5° bis 46,5° (F. G. FISCHER, LÖWENBERG, *A.* **475**, 201). Sehr leicht löslich in Methanol.

2.6.10-Trimethyl-dodecanal-(12)-semicarbazon, Hexahydrofarnesal-semicarbazon $C_{16}H_{33}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 248—250° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 1491).

Hexadecanon-(2)-semicarbazon, Methyl-n-tetradecyl-keton-semicarbazon $C_{17}H_{35}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 120° (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* **11**, 686).

Semicarbazon des 3-Methyl-pentadecanons-(14) oder des 5-Methyl-pentadecanons-(2) $C_{17}H_{35}ON_3 = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_{10}\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 118—119° (RUZICKA, SCHINZ, PFEIFFER, *Helv.* **11**, 692).

Heptadecanon-(2)-semicarbazon, Methyl-n-pentadecyl-keton-semicarbazon $C_{18}H_{37}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 127° (HELFERICH, KÖSTER, *B.* **56**, 2090), 116—118° (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* **11**, 686).

Semicarbazon des 2-Methyl-hexadecanons-(15) oder des 4-Methyl-hexadecanons-(2) $C_{18}H_{37}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 122° (RUZICKA, SCHINZ, PFEIFFER, *Helv.* **11**, 694).

Stearinaldehyd-semicarbazon $C_{19}H_{39}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 108—109° (STEPHEN, *Soc.* **127**, 1876).

Octadecanon-(2)-semicarbazon, Methyl-n-hexadecyl-keton-semicarbazon $C_{19}H_{39}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 114—116° (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* **11**, 686).

2.13-Dimethyl-hexadecanon-(15)-semicarbazon $C_{19}H_{39}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 78—79° (RUZICKA, SCHINZ, PFEIFFER, *Helv.* **11**, 695).

2.6.10-Trimethyl-pentadecanon-(14)-semicarbazon $C_{19}H_{39}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Ist E I 53 als Semicarbazon des Ketons $C_{17}H_{34}O$ beschrieben; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. F. G. FISCHER, *A.* **464**, 73, 74. — Tafeln (aus Methanol). F: 70—70,5° (HEILBRON, THOMPSON, *Soc.* **1929**, 890), 66—67° (F., *A.* **464**, 82).

Nonadecanon-(2)-semicarbazon, Methyl-n-heptadecyl-keton-semicarbazon $C_{20}H_{41}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 117—119° (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* **11**, 686).

2.6.10-Trimethyl-hexadecanon-(15)-semicarbazon $C_{20}H_{41}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_4\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Methanol). F: 71,5° bis 73,5° (HEILBRON, THOMPSON, *Soc.* **1929**, 889), 73—74° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **13** [1930], 1090).

Nonakosanon-(10)-semicarbazon, Ginnon-semicarbazon $C_{30}H_{61}ON_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{18}\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die E II 1, 775 zitierte Literatur. — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 45—46° (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* **3**, 91, 102; *C.* **1928** II, 2256).

Acrolein-semicarbazon $C_4H_7ON_3 = CH_2{:}CH\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458**, 194. — *B.* Aus Acrolein und Semicarbazid-hydrochlorid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Wasser (NEF, *A.* **335**, 211) oder bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (STEPANOW, SCHTSCHUKINA, Ж. **58**, 847; *C.* **1927** I, 1167). Aus β-Oxy-propionaldehyd durch Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Wasser, zuweilen auch durch Einw. von freiem Semicarbazid in konzentrierter wäßriger Lösung (ST., SCHTSCH., Ж. **58**, 847, 848). Beim Trocknen von β-Oxy-propionaldehyd-semicarbazon(?) bei 100° (ST., SCHTSCH., Ж. **58**, 845). — Nadeln (aus Wasser). F: 171° (N.; v. AU., H., *A.* **458**, 202), 168° (ST., SCHTSCH.). Schwer löslich in siedendem Benzol (N.). — Wird durch Säuren in Acrolein und Semicarbazid gespalten (N.). — Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote, mit salpetriger Säure eine grüne Färbung (ST., SCHTSCH.).

α-Brom-acrolein-semicarbazon $C_4H_6ON_3Br = CH_2{:}CBr\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160° (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**, 178; vgl. FARMER, HEALEY, *Soc.* **1927**, 1066; F., LAWRENCE, THORPE, *Soc.* **1928**, 737).

Vinylacetaldehyd-semicarbazon $C_5H_9ON_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Wasser). F: 185° (DOJARENKO, *B.* **60**, 1549; Ж. **58**, 18). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Crotonaldehyd-semicarbazon $C_5H_9ON_3 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458**, 194. — *B.* Durch Umsetzung von Crotonaldehyd mit Semicarbazid-hydrochlorid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Wasser (NEF, *A.* **335**, 222) oder bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (DELABY, *A. ch.* [9] **20**, 211 Anm. 1; STEPANOW, SCHTSCHUKINA, Ж. **58**, 847; *C.* **1927** I, 1167) oder mit Semicarbazid-acetat (v. AU., H., *A.* **458**, 203). Aus β-Oxy-butyraldehyd und Semicarbazid in Wasser (ST., SCHTSCH., Ж. **58**, 845). — Nadeln (aus Wasser oder aus 50%igem Alkohol). F: 198—199° bei langsamem Erhitzen (v. AU., H.), 198° (N.), 197,5° (ST., SCHTSCH.), 194° bis 195° (D.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Benzol und Wasser (v. AU., H.); schwer löslich in siedendem Chloroform, Äther und Ligroin (N.); fast unlöslich in kaltem Wasser (N.; ST., SCHTSCH.). — Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote, mit salpetriger Säure eine grüne Färbung (ST., SCHTSCH.).

α-Brom-crotonaldehyd-semicarbazon $C_5H_8ON_3Br = CH_3 \cdot CH:CBr \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. E I 52). Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 162° (v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 153). Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Benzin.

Penten-(2)-al-(1)-semicarbazon, β-Äthyl-acrolein-semicarbazon $C_6H_{11}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 177—178° (DELABY, *C. r.* **176**, 1900; *A. ch.* [9] **20**, 210), 177,5° (korr.) (PRÉVOST, *Bl.* [4] **43**, 1014).

2-Methyl-buten-(1)-on-(3)-semicarbazon, Methylisopropenylketon-semicarbazon $C_6H_{11}ON_3 = CH_2:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 176,5° (MANNICH, HOF, *Ar.* **1927**, 593).

Isopropylidenaceton-semicarbazon, Mesityloxyd-semicarbazon $C_7H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 107; E I 53). F: 162—164° (LOCQUIN, HEILMANN, *C. r.* **180**, 1760; *Bl.* [4] **45**, 553).

Verbindung $C_7H_{13}ON_3$ (H 107; E I 53). Ist als 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid (Syst. Nr. 3461) erkannt worden (LOCQUIN, HEILMANN, *C. r.* **180**, 1759; *Bl.* [4] **45**, 553).

3-Chlor-2-methyl-penten-(2)-on-(4)-semicarbazon, Chlormesityloxyd-semicarbazon $C_7H_{12}ON_3Cl = (CH_3)_2C:CCl \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Präparat von Pastureau, Bader. Rosa Blättchen (aus Wasser). F: 167° (Zers.) (PASTUREAU, BADER, *Bl.* [4] **39**, 1429; *Roczniki Chem.* 7, 97). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

b) Präparat von Doeuvre. Blättchen (aus Methanol). F: 195° (korr.) (DOEUVRE, *Bl.* [4] **39**, 1598). Fast unlöslich in Petroläther.

3-Brom-2-methyl-penten-(2)-on-(4)-semicarbazon, Brommesityloxyd-semicarbazon $C_7H_{12}ON_3Br = (CH_3)_2C:CBr \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 186—187° (korr.) (DOEUVRE, *Bl.* [4] **39**, 1600).

Hepten-(1)-on-(6)-semicarbazon, Methyl-δ-pentenyl-keton-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = CH_2:CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 108° (HELFERICH, MALKOMES, *B.* **55**, 705).

Hepten-(2)-on-(6)-semicarbazon, Crotylaceton-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Methanol). F: 97° (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 377).

Hepten-(3)-on-(2)-semicarbazon, Butylidenaceton-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 118° (WEIZMANN, GARRARD, *Soc.* **117**, 335). Leicht löslich in Alkohol.

2-Methyl-hexen-(2)-on-(5)-semicarbazon, Isocrotylaceton-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der E I 53 als Isobutylidenaceton-semicarbazon beschriebenen Verbindung zu (LOCQUIN, HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 1129). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 164—165° (L., H., *Bl.* [4] **45**, 1125, 1127).

2-Methyl-hexen-(3)-on-(5)-semicarbazon, Isobutylidenaceton-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Das E I 53 unter dieser Formel beschriebene Präparat von KISHNER (Ж. **45**, 988; *C.* **1913** II, 1336) ist 2-Methyl-hexen-(2)-on-(5)-semicarbazon (s. o.) gewesen (LOCQUIN, HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 1129). — Isobutylidenaceton-semicarbazon bildet Blättchen (aus Alkohol); F: 126° (L., H., *Bl.* [4] **45**, 1125).

3-Methyl-hexen-(3)-on-(5)-semicarbazon, sek.-Butyliden-aceton-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = C_2H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 87° (SUIDA, PÖLL, *M.* **48**, 188).

3-Äthyl-penten-(2)-on-(4)-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Semicarbazon der höhersiedenden Form. Blättchen (aus Alkohol). F: 161° (LOCQUIN, HEILMANN, C. r. 186, 706; Bl. [4] 45, 1110).

b) Semicarbazon der niedrigersiedenden Form. Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 201° (LOCQUIN, HEILMANN, C. r. 186, 706; Bl. [4] 45, 1110), 200° (Quecksilberbad) (COLONGE, Bl. [4] 41, 327).

3.3-Dimethyl-penten-(2)-on-(4)-semicarbazon, Methylmesityloxyd-semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 186° (BARDHAN, Soc. 1928, 2614).

Semicarbazon des gewöhnlichen Methylheptenons $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 108; E I 53). Gibt mit wenig Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine hellorange Färbung (STOBBE, BREMER, J. pr. [2] 123, 252).

2-Methyl-hepten-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 174—175° (THOMS, KAHRE, Ar. 1925, 246).

2-Methyl-hepten-(4)-on-(6)-semicarbazon, Isoamylidenaceton-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Höherschmelzende Form (H 108). Krystalle (aus Petroläther). F: 118—120° (nach 24-stdg. Trocknen bei 90—100°) (LOCQUIN, HEILMANN, Bl. [4] 45, 1131), 115° (LÉSER, Bl. [3] 17 [1897], 108).

b) Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Petroläther). F: 100° (LÉSER, Bl. [3] 17 [1897], 108; LOCQUIN, HEILMANN, Bl. [4] 45, 1131).

3-Methyl-hepten-(2)-on-(5)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystallaggregate (aus Methanol oder Essigester). F: 134° (ABBOTT, KON, SATCHELL, Soc. 1928, 2523).

3-Methyl-hepten-(3)-on-(2)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164° (POWELL, Am. Soc. 46, 2516).

3-Methyl-hepten-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_2H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Ist mit dem H 108 beschriebenen Präparat von BLAISE, MAIRE (A. ch. [8] 15, 167) stereoisomer. — Tafeln (aus Methanol). F: 162° (ABBOTT, KON, SATCHELL, Soc. 1928, 2522).

2-Äthyl-hexen-(2)-al-(1)-semicarbazon, α-Äthyl-β-propyl-acrolein-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 147° (GRIGNARD, FLUCHAIRE, A. ch. [10] 9, 18), 132° (WEIZMANN, GARRARD, Soc. 117, 329).

4-Methyl-hepten-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 167° (COURTOT, PIERRON, Bl. [4] 45, 292).

3-Äthyl-hexen-(2)-on-(5)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Äthylacetat + Petroläther). F: 145—146° (KON, Soc. 119, 821), 144—145° (K., LINSTEAD, Soc. 127, 819). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (K.). Bildet mit ca. 4 Gew.-Tln. 3-Äthyl-hexen-(3)-on-(5)-semicarbazon ein bei 121—122° schmelzendes Eutektikum (K., L.).

3-Äthyl-hexen-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (C_2H_5)_2C:CH \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Äthylacetat + Petroläther). F: 159° (KON, LINSTEAD, Soc. 127, 818). Bildet mit ca. 1/4 Gew.-Tl. 3-Äthyl-hexen-(2)-on-(5)-semicarbazon ein bei 121—122° schmelzendes Eutektikum.

2.4-Dimethyl-hexen-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. F. G. FISCHER, LÖWENBERG, A. 475, 203. — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (RUPE, WIRZ, LOTTER, Helv. 11, 968).

3.4-Dimethyl-hexen-(2)-on-(5)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 203—204° (ABBOTT, KON, SATCHELL, Soc. 1928, 2517, 2519). Schwer löslich. Bildet mit 3.4-Dimethyl-hexen-(3)-on-(2)-semicarbazon ein bei 134° schmelzendes Eutektikum.

Das Semicarbazon eines stereoisomeren 3.4-Dimethyl-hexen-(2)-ons-(5)(?) bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 163° (ABBOTT, KON, SATCHELL, Soc. 1928, 2519).

3.4-Dimethyl-hexen-(3)-on-(2)-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = C_2H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus Methanol). F: 186° (ABBOTT, KON, SATCHELL, Soc. 1928, 2517, 2518). Bildet mit 3.4-Dimethyl-hexen-(2)-on-(5)-semicarbazon ein bei 134° schmelzendes Eutektikum.

Das Semicarbazon eines stereoisomeren 3.4-Dimethyl-hexen-(3)-ons-(2)(?) bildet Tafeln vom Schmelzpunkt 166—167° (ABBOTT, KON, SATCHELL, Soc. 1928, 2516, 2518).

2.2.3-Trimethyl-penten-(3)-al-(5)-semicarbazon, β-Methyl-β-tert.-butyl-acrolein-semicarbazon $C_9H_{17}ON_3 = (CH_3)_3C \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Semicarbazon des Präparats von Locquin, Sung. Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**. 406; vgl. LOCQUIN, S., *C. r.* **174**, 1713). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in heißem Benzol.

b) Semicarbazon des Präparats von Rupe, Giesler (vgl. E II **1**, 801). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193° (RUPE, GIESLER, *Helv.* **11**, 666). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Nonen-(1)-on-(5)-semicarbazon, Butyl-γ-butenyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Nadeln. F: 88—89° (HELFERICH, KEINER, *B.* **57**, 1619).

2-Methyl-octen-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 187—188° (THOMS, KAHRE, *Ar.* **1925**, 249).

2-Methyl-octen-(7)-on-(4)-semicarbazon, Isobutyl-γ-butenyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 101—102° (HELFERICH, KEINER, *B.* **57**, 1619).

3-Propyl-hexen-(3)-on-(2)-semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH:C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Semicarbazon der niedrigersiedenden Form. Mikroskopische Krystalle (aus Petroläther + absol. Alkohol). F: 142° (LOCQUIN, HEILMANN, *C. r.* **186**, 706; *Bl.* [4] **45**, 1111).

b) Semicarbazon der höhersiedenden Form. Nadeln (aus Petroläther + Alkohol). F: 120—121° (LOCQUIN, HEILMANN, *C. r.* **186**, 706; *Bl.* [4] **45**, 1111).

β.β-Dipropyl-acrolein-semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2C:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 171—173° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1713; S., *A. ch.* [10] **1**, 404).

2.4-Dimethyl-hepten-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ [1]). Krystalle (aus Methanol). F: 147—148° (THOMS, KAHRE, *Ar.* **1925**, 248).

2.6-Dimethyl-hepten-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 165° (THOMS, KAHRE, *Ar.* **1925**, 250).

3-Methyl-4-äthyl-hexen-(2)-on-(5)-semicarbazon $C_{10}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln oder Tafeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 163—164° (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1545, 1549).

Citronellal-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) d-Citronellal-semicarbazon (H 108; E I 53). Das Semicarbazon des reinen d-Citronellals aus Java-Citronellöl bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 83,5° (VERLEY, *Bl.* [4] **43**, 848) bzw. Krystalle (aus Benzol + Petroläther) vom Schmelzpunkt 83,5° (korr.) (GRIGNARD, DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 819; D., *Bl.* [4] **45**, 1100). Ein aus d-Citronellol durch Leiten des Dampfes über Kupfer bei 280° regeneriertes Citronellal-Präparat gab zwei Semicarbazone mit den Schmelzpunkten 81,5° und 77,5° (D., *Bl.* [4] **45**, 1101). — Verhalten gegen Ozon s. E II **1**, 804 im Artikel d-Citronellal.

b) dl-Citronellal-semicarbazon. Blättchen (aus Ligroin). F: 80—81° (ESCOURROU, *Chim. et Ind.* **14**, 119 T; *Bl.* [4] **43**, 1205). Leicht löslich in heißem Ligroin, löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Rhodinal-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3 = CH_2:C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ und $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. H 109).

a) Höherschmelzendes d-Rhodinal-semicarbazon. F: 78—78,5° (DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 1102).

b) Niedrigerschmelzendes d-Rhodinal-semicarbazon. F: 76—76,5° (DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 1102; vgl. VERLEY, *Bl.* [4] **43**, 852).

c) Höherschmelzendes l-Rhodinal-semicarbazon. F: 75° (GRIGNARD, DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 822). Ist schwerer löslich als das niedrigerschmelzende Isomere (G., D.) und läßt sich von diesem durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol + Petroläther trennen (D., *Bl.* [4] **45**, 1105). $[\alpha]_D$: —1,8° (Äther; c = 2,7) (G., D.). — Gibt bei der Ozonspaltung 64% Aceton (G., D.).

d) Niedrigerschmelzendes l-Rhodinal-semicarbazon. F: 64—65° (GRIGNARD, DOEUVRE, *Bl.* [4] **45**, 822). Ist leichter löslich als das höherschmelzende Isomere. Trennung der beiden Isomeren s. o. Ist in äther. Lösung nahezu inaktiv. — Gibt bei der Ozonspaltung 62% Aceton.

---

[1]) Vgl. E II **1**, 802 Anm.

2.6-Dimethyl-octen-(5)-al-(8)-semicarbazon (?) $C_{11}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (?) (vgl. E II 1, 806). Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (RUPE, GIESLER, *Helv.* **11**, 662). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

β-Methyl-β-isohexyl-acrolein-semicarbazon, Dihydrocitral-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther + Alkohol). F: 164° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1713; S., *A. ch.* [10] **1**, 405).

2.6-Dimethyl-octen-(7)-on-(4)-semicarbazon $C_{11}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 92,5° (JONES, SMITH, *Soc.* **127**, 2535).

Trideeen-(1)-on-(11)-semicarbazon, Äthyl-ω-decenyl-keton-semicarbazon $C_{14}H_{27}ON_3$ = $CH_2:CH \cdot [CH_2]_8 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 77—78° (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 936).

2.6.10-Trimethyl-dodecen-(9)-on-(11)-semicarbazon $C_{16}H_{31}ON_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 133—134° (F. G. FISCHER, LÖWENBERG, *A.* **475**, 200). 4 g lösen sich in 100 cm³ absol. Alkohol von 20°.

Eikosen-(1)-on-(5)-semicarbazon, n-Pentadecyl-γ-butenyl-keton-semicarbazon $C_{21}H_{41}ON_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 80° (HELFERICH, KÖSTER, *B.* **56**, 2092).

Tetrolaldehyd-semicarbazon $C_5H_7ON_3$ = $CH_3 \cdot C:C \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 53). Konnte nach den Angaben von VIGUIER (*C. r.* **152**, 1492; *A. ch.* [8] **28**, 494) nicht erhalten werden (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 262).

Sorbinaldehyd-semicarbazon $C_7H_{11}ON_3$ = $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus semicarbazidhaltigem Methanol). F: 203° (unkorr.) (BAUMGARTEN, GLATZEL, *B.* **59**, 2664). — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Nonin-(3)-on-(2)-semicarbazon, Methyl-α-hexinyl-keton-semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C:C \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Schuppen (aus wäßr. Alkohol). F: 89—90° (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 253). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

Nonadien-(2.6)-al-(1)-semicarbazon, Veilchenblätteraldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{17}ON_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol), Blättchen (aus Benzol). F: 158—159° (WALBAUM, ROSENTHAL, *J. pr.* [2] **124**, 58; *Ber. Schimmel*, Jubiläums-Ausgabe **1929**, 214; SPÄTH, KESZTLER, *B.* **67** [1934], 1498), 157—158° (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* **17** [1934], 1598). In Benzol schwerer löslich als in Methanol (RU., SCH.).

Artemisiaketon-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ = $CH_2:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2$. F: 95—96° (ASAHINA, YOSHITOMI, *Ber. Schimmel* **1918**, 6; vgl. A., TAKAGI, *Ber. Schimmel* Apr. **1921**, 9; *C.* **1922** II, 149), 94—96° (RUTOWSKI, WINOGRADOWA, *Trudy chim.-farm. Inst.* **17** [1927], 19, 23).

Isoartemisiaketon-semicarbazon $C_{11}H_{19}ON_3$ = $CH_2:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:C(CH_3)_2$. Schmilzt wasserhaltig bei 70—72°, wasserfrei bei 103—104° (ASAHINA, TAKAGI, *Ber. Schimmel* Apr. **1921**, 9; *C.* **1922** II, 149).

Farnesal-semicarbazon $C_{16}H_{27}ON_3$ = $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 53). F: 133° (NAEF & Co., D. R. P. 469555; *Frdl.* **16**, 558).

Glyoxal-disemicarbazon $C_4H_8O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 109). *B.* Aus Bromacetaldehyd durch Einw. von 2,5 Mol Semicarbazid-hydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 154). — Ist bei 280° nicht geschmolzen und färbt sich bei höherer Temperatur braun. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Methylglyoxal-disemicarbazon $C_5H_{10}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 110; E I 54). *B.* Bei der Einw. von 2½ Mol Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat auf ein aus dem Trimeren hergestelltes Präparat von α-Brom-propionaldehyd (v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 154). Weitere Bildungen s. im Artikel Methylglyoxal, E II 1, 819. — F: 257—258° (Zers.) (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **191**, 475), 257° (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **20**, 66), 256° (v. AU., H.), 252—253° (Zers.) (OHLE, NEUSCHELLER, *B.* **62**, 1657). Bei Siedetemperatur lösen 100 cm³ Wasser 0,21 g, 100 cm³ 50%ige Ameisensäure 6,3 g (N., K.). Löst sich in 30%iger Natronlauge oder Kalilauge mit zitronengelber Farbe (N., K.). — Unterscheidung von Hydrazodicarbonamid: N., K.

Acetessigaldehyd-disemicarbazon, Formylaceton-disemicarbazon $C_6H_{12}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 110). F: 232—233° (v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110**, 243, 260). — Wird durch Eisessig bei Zimmertemperatur nicht verändert; gibt bei der Einw. von wenig konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid und Semicarbazidsulfat.

Succindialdehyd - disemicarbazon $C_6H_{12}O_2N_6$ = $[-CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$ (H 110). F: 188° (KEIMATSU, YOKOTA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 43; *C.* **1927** II, 237).

Propylglyoxal-disemicarbazon $C_7H_{14}O_2N_6$ = $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen mit $1 C_2H_4O_2$ (aus verd. Essigsäure). Schmilzt oberhalb 250° (BLAISE, *C. r.* **175**, 1217).

Acetonylaceton - disemicarbazon $C_8H_{16}O_2N_6$ = $[-CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$ (H 112). Gibt beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol (BLAISE, *C. r.* **172**, 222).

Dipropionyl-disemicarbazon, Diäthylglyoxal-disemicarbazon $C_8H_{16}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Pulver (aus wäßr. Ameisensäure). F: ca. 285° (Zers.) (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 265). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Pimelindialdehyd - disemicarbazon $C_9H_{18}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 54). Krystallpulver. F: 244° (Zers.) (WEIL, TRAUN, MARCEL, *B.* **55**, 2674). Auch in der Hitze in organischen Lösungsmitteln kaum löslich; läßt sich aus Wasser anscheinend unter geringer Zersetzung umkrystallisieren.

Heptandion-(2.6)-disemicarbazon, 1.3-Diacetyl-propan-disemicarbazon $C_9H_{18}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 54). F: 219,8° (VAN RYSSELBERGE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 186; *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 323; *C.* **1926** II, 1846; **1927** I, 268).

Propionylbutyryl - disemicarbazon, Äthylpropylglyoxal - disemicarbazon $C_9H_{18}O_2N_6$ = $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Pulver. F: 253° bis 255° (Zers.) (VENUS-DANILOWA, *Bl.* [4] **43**, 576; FAWORSKI, Ж. **60**, 401). Schwer löslich in absol. Alkohol.

3 - Methyl - hexandion - (2.5) - disemicarbazon, α - Methyl - α - acetonyl - aceton-disemicarbazon $C_9H_{18}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 219—220° (korr.) (YOUTZ, PERKINS, *Am. Soc.* **51**, 3514).

Korksäuredialdehyd - disemicarbazon $C_{10}H_{20}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 112). F: 183—185° (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **54**, 2889).

Dibutyryl-disemicarbazon, Dipropylglyoxal-disemicarbazon $C_{10}H_{20}O_2N_6$ = $[C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)-]_2$. Nadeln (aus verd. Ameisensäure). Schmilzt oberhalb 250° (BLAISE, *C. r.* **176**, 1150). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3-Methyl-heptandion-(2.6)-disemicarbazon $C_{10}H_{20}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Vgl. dazu E I **4**, 661.

a) Optisch-aktive Form. Krystallinisch. F: 194° (korr.) (NOYES, DERICK, *Am. Soc.* **32** [1910], 1062). Läßt sich nicht umkrystallisieren.

b) Inaktive Form. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 192° (korr.), erstarrt wieder und schmilzt dann bei 225° (korr.); an einem späteren Präparat wurde der Schmelzpunkt 228° (korr.) ohne vorheriges Schmelzen und Wiedererstarren beobachtet (NOYES, DERICK, *Am. Soc.* **32** [1910], 1064).

Nonandion-(2.8)-disemicarbazon, 1.5-Diacetyl-pentan-disemicarbazon $C_{11}H_{22}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 197—198° (Zers.) (MEERWEIN, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 303).

Nonandion - (3.7) - disemicarbazon, 1.3 - Dipropionyl - propan - disemicarbazon $C_{11}H_{22}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 195—196° (Maquennescher Block) (BLAISE, *C. r.* **173**, 314).

Disemicarbazon des linksdrehenden β - Isopropyl - δ - acetyl - n - valeraldehyds $C_{12}H_{24}O_2N_6$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. H 112). F: 182—183° (v. BRAUN, WERNER, *B.* **62**, 1058).

Undecandion - (4.8) - disemicarbazon, 1.3 - Dibutyryl - propan - disemicarbazon $C_{13}H_{26}O_2N_6$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 173° (Maquennescher Block) (BLAISE, *C. r.* **173**, 314).

5.5 - Dimethyl - nonandion - (4.6) - disemicarbazon, Dimethyldibutyrylmethan-disemicarbazon $C_{13}H_{26}O_2N_6$ = $(CH_3)_2C[C(CH_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$. Krystalle. F: 216° bzw. 217° (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 393, 397). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tridecandion-(2.10)-disemicarbazon $C_{15}H_{30}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_7\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 135° (ASAHINA, SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 479, S. 2; *C.* **1922** I, 976).

Pentadecandion-(2.11)-disemicarbazon $C_{17}H_{34}O_2N_6 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 132—134° (VOTOČEK, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 64; *C.* **1929** II, 579).

Maleindialdehyd-disemicarbazon $C_6H_{10}O_2N_6 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 54). Gelbliche Nadeln. F: 229—230° (Zers.) (KEIMATSU, YOKOTA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 43; *C.* **1927** II, 237).

Mesacondialdehyd-monosemicarbazon(?) $C_6H_9O_2N_3 = OHC\cdot C(CH_3):CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ oder $OHC\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 261°; unlöslich in kaltem Wasser, löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe (RINKES, VAN HASSELT, *Chem. Weekb.* **13**, 1224; **14**, 888; *C.* **1917** I, 208; II, 680).

Oxymethylen-mesityloxyd-semicarbazon $C_8H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CHO$ (?) bzw. desmotrope Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (PAULY, STRASSBERGER, *B.* **60**, 1680).

n-Octyloxy-acetaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{23}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus wäßr. Methanol). Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Äthylacetat, Alkohol und Äther (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 1165).

β-Oxy-propionaldehyd-semicarbazon, Hydracrylaldehyd-semicarbazon $C_4H_9O_2N_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 113). Eine als β-Oxy-propionaldehyd-semicarbazon angesehene Verbindung erhielten STEPANOW, SCHTSCHUKINA (Ж. **58**, 844, 848; *C.* **1927** I, 1167) bei der Einw. von konzentrierter wäßriger Semicarbazid-Lösung auf ein aus Acetaldehyd und Formaldehyd bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Wasser erhaltenes Gemisch von β-Oxy-propionaldehyd und Aldol. — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 54—55°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol. Gibt das Krystallwasser beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure ab und zerfällt dabei zu einem Pulver von höherem, aber nicht konstantem Schmelzpunkt. Geht beim Trocknen bei 100° in Acroleinsemicarbazon (S. 86) über.

Oxyaceton-semicarbazon, Acetol-semicarbazon $C_4H_9O_2N_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 113). *B.* Bei der Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat auf durch Bromierung von Propionaldehyd dargestellten α-Brom-propionaldehyd (v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 154). — Zersetzt sich bei 198—200° (HENRY, *Soc.* **117**, 1620, 1621); F: 197° (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **20**, 66), 195° (v. AU., H.).

n-Octyloxy-aceton-semicarbazon $C_{12}H_{25}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 76—76,5° (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 540).

Methylacetylcarbinol-semicarbazon, Acetoin-semicarbazon $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 114; E I 55). Blättchen (aus Wasser). F: 193—194° (HIRSCH, *Bio. Z.* **131**, 186).

Pentanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, Äthylacetylcarbinol-semicarbazon $C_6H_{13}O_2N_3 = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 216—217° (unter Sublimation und Zersetzung) (VENUS-DANILOWA, *Bl.* [4] **43**, 584; FAWORSKI, Ж. **60**, 411).

Methyl-[α-äthoxy-propyl]-keton-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = C_2H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystallkörner (aus Alkohol). F: 93—95° (Maquennescher Block) (GRARD, *C. r.* **189**, 927; *A. ch.* [10] **13**, 360). Schwer löslich in Wasser

Pentanol-(2)-on-(3)-semicarbazon, Methylpropionylcarbinol-semicarbazon $C_6H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 208° bis 209° (Zers.) (VENUS-DANILOWA, *Bl.* [4] **43**, 583, 584; FAWORSKI, Ж. **60**, 411).

2-Methyl-butanol-(2)-on-(3)-semicarbazon, Dimethylacetylcarbinol-semicarbazon $C_6H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 114; E I 55). Krystalle (aus Wasser). F: 164° (SCHEIBLER, FISCHER, *B.* **55**, 2916).

Äthyl-[γ-äthoxy-propyl]-keton-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot[CH_2]_3\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: ca. 87° (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 492; *C.* **1925** I, 388), 85—87° (DEWAEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 304; *C.* **1927** I, 55).

2-Methyl-pentanol-(2)-on-(3)-semicarbazon, Dimethylpropionylcarbinol-semicarbazon $C_7H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 129° (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 708; *C.* **1926** I, 3147).

Diacetonalkohol-äthyläther-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 163—164° (korr.) (HOFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 533).

Diacetonalkohol-propyläther-semicarbazon $C_{10}H_{21}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 139—140° (korr.) (HOFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 533).

Diacetonalkohol-butyläther-semicarbazon $C_{11}H_{23}O_2N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 134—135° (korr.) (HOFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 533).

Diacetonalkohol-isobutyläther-semicarbazon $C_{11}H_{23}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 145° (korr.) (HOFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 533).

Diacetonalkohol-isoamyläther-semicarbazon $C_{12}H_{25}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 142—143° (korr.) (HOFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 533).

Heptanol-(4)-on-(3)-semicarbazon, Propylpropionylcarbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 121—122° (VENUS-DANILOWA, *Bl.* [4] **43**, 578; FAWORSKI, *Ж.* **60**, 404, 406).

Heptanol-(6)-on-(3)-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 91° (PRINGSHEIM, GORGAS, *B.* **57**, 1564).

Heptanol-(3)-on-(4)-semicarbazon, Äthylbutyrylcarbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 117° bis 118° (VENUS-DANILOWA, *Bl.* [4] **43**, 576; FAWORSKI, *Ж.* **60**, 401).

Disemicarbazon des Bis-[β-oxo-α-äthyl-n-amyl]-äthers $C_{16}H_{32}O_3N_6 = [C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(C_2H_5)]_2O$. Krystallinisch. F: 178—179° (VENUS-DANILOWA, *Bl.* [4] **43**, 578; FAWORSKI, *Ж.* **60**, 404).

2-Methyl-hexanol-(3)-on-(5)-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 146—147° (HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 546).

3-Methyl-hexanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, Methylpropylacetylcarbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 163—164° (LOCQUIN, SUNG, *Bl.* [4] **35**, 605), 162—163° (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 93).

3-Methyl-hexanol-(3)-on-(4)-semicarbazon, Methyläthylpropionylcarbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 229° (FAWORSKI, SALESSKAJA-KIBARDINA, *Bl.* [4] **37**, 1234).

3-Äthyl-pentanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, Diäthylacetylcarbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 155—156° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **176**, 517).

Semicarbazon des Diäthylacetylcarbinol-acetats $C_{10}H_{19}O_3N_3 = (C_2H_5)_2C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 145—146° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **176**, 517).

2.2-Dimethyl-pentanol-(4)-on-(3)-semicarbazon, Methyl-trimethylacetylcarbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_3C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (E I 56). F: 133—134° (WASSILIEW, *Bl.* [4] **43**, 564; FAWORSKI, *Ж.* **60**, 385). Löslich in Benzol.

2.2-Dimethyl-pentanol-(3)-on-(4)-semicarbazon, tert.-Butyl-acetyl-carbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 188° (WASSILIEW, *Bl.* [4] **43**, 564; FAWORSKI, *Ж.* **60**, 383). Unlöslich in Benzol.

2.3-Dimethyl-pentanol-(3)-on-(4)-semicarbazon, Methylisopropylacetylcarbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der E I 56 als Dimethylisobutyrylcarbinol-semicarbazon beschriebenen Verbindung zu (vgl. UMNOWA, *Bl.* [4] **43**, 570; FAWORSKI, U., *Ж.* **60**, 392).

a) Präparat von Faworski, Umnowa. Krystalle (aus Alkohol). F: 194—195,5° (UMNOWA, *Bl.* [4] **43**, 570; FAWORSKI, U., *Ж.* **60**, 392).

b) Präparat von Leers. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 134° (Quecksilberbad) (LEERS, *Bl.* [4] **39**, 424).

2.4-Dimethyl-pentanol-(2)-on-(3)-semicarbazon, Dimethylisobutyrylcarbinol-semicarbazon $C_8H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Die E I 56 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist Methylisopropylacetylcarbinol-semicarbazon (s. o.) gewesen (vgl. UMNOWA, *Bl.* [4] **43**, 570; FAWORSKI, U., *Ж.* **60**, 392). — Dimethylisobutyrylcarbinol-semicarbazon bildet Krystalle (aus Alkohol); F: 178—179° (U., *Bl.* [4] **43**, 568; F., U., *Ж.* **60**, 390).

Octanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, n-Amyl-acetyl-carbinol-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 179,5—180° (PRILESHAJEW, *B.* 59, 197).

2-Methyl-heptanol-(4)-on-(6)-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Petroläther + Alkohol). F: 141—142° (HEILMANN, *Bl.* [4] 45, 546).

3-Methyl-heptanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, Methylbutylacetylcarbinol-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Körnige Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 152° (LEERS, *Bl.* [4] 39, 424).

3-Methyl-heptanol-(3)-on-(4)-semicarbazon, Methyläthylbutyrylcarbinol-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = C_2H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144° (VENUS-DANILOWA, *Bl.* [4] 43, 581; FAWORSKI, Ж. 60, 408).

Butyraldol-semicarbazon, Dibutanal-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 147° (GRIGNARD, DUBIEN, *C. r.* 177, 301; *A. ch.* [10] 2, 290).

2.4-Dimethyl-hexanol-(4)-on-(5)-semicarbazon, Methylisobutylacetylcarbinol-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 154° (LEERS, *Bl.* [4] 39, 424).

2.2.3-Trimethyl-pentanol-(3)-on-(4)-semicarbazon, Methyl-tert.-butyl-acetyl-carbinol-semicarbazon $C_9H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 193—194° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* 176, 517), 190—190,5° (UMNOWA, *Bl.* [4] 43, 572; FAWORSKI, Ж. 60, 395).

ω-Oxy-pelargonaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{21}O_2N_3 = HO\cdot[CH_2]_8\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 93—94° (KERSCHBAUM, *B.* 60, 906).

Nonanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, n-Hexyl-acetyl-carbinol-semicarbazon $C_{10}H_{21}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 184° (NICOLLE, *Bl.* [4] 39, 65).

3-Methyl-octanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, Methyl-n-amyl-acetyl-carbinol-semicarbazon $C_{10}H_{21}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 139° (LEERS, *Bl.* [4] 39, 424).

3-Propyl-hexanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, Dipropylacetylcarbinol-semicarbazon $C_{10}H_{21}O_2N_3 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 163° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* 176, 517).

Decanol-(4)-on-(3)-semicarbazon, n-Hexyl-propionyl-carbinol-semicarbazon $C_{11}H_{23}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 121° (NICOLLE, *Bl.* [4] 39, 65).

3-Äthyl-octanol-(3)-on-(6)-semicarbazon $C_{11}H_{23}O_2N_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Semicarbazid auf 2.2.5-Triäthyl-2.3-dihydrofuran (Syst. Nr. 2362) (HUAN, *C. r.* 188, 1175). — F: 95°.

Methyl-[ω-acetoxy-n-nonyl]-keton-semicarbazon $C_{14}H_{27}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_9\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 100—100,5° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* 9, 1085).

Undecanol-(5)-on-(4)-semicarbazon, n-Hexyl-butyryl-carbinol-semicarbazon $C_{12}H_{25}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 258—260° (Maquennescher Block); zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 220°, ohne zu schmelzen (NICOLLE, *Bl.* [4] 39, 66).

ω-Acetoxy-laurinaldehyd-semicarbazon, O-Acetyl-sabinaldehyd-semicarbazon $C_{15}H_{29}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 85° bis 86° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* 12, 478).

Dodecanol-(6)-on-(5)-semicarbazon, n-Hexyl-n-valeryl-carbinol-semicarbazon $C_{13}H_{27}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot C([CH_2]_3\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 270° (Maquennescher Block) (NICOLLE, *Bl.* [4] 39, 67).

3-Methyl-dodecanol-(3)-on-(2)-semicarbazon, Methyl-n-nonyl-acetyl-carbinol-semicarbazon $C_{14}H_{29}O_2N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 131° bis 132° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* 176, 517).

α.α'-Diacetoxy-aceton-semicarbazon $C_8H_{13}O_5N_3 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 93° (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* 56, 1379).

α.α'-Bis-äthylmercapto-aceton-semicarbazon $C_8H_{17}ON_3S_2 = (C_2H_5\cdot S\cdot CH_2)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzin). F: 98—99° (ROJAHN, LEMME, *Ar.* 1925, 616). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Benzin, schwer in Wasser.

1.5 - Dimethoxy - pentanon - (2) - semicarbazon $C_8H_{17}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 88,5° (PAUL, *Bl.* [4] **45**, 153).

Dioxytetrahydrocitral - semicarbazon, „Hydroxycitral-semicarbazon" $C_{11}H_{23}O_3N_3$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 142° (BURGER, *Riechstoffind.* **2**, 24; *C.* **1927** I, 1756).

Oxymethylglyoxal-disemicarbazon $C_5H_{10}O_3N_6$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 221° (KÜCHLIN, BÖESEKEN, *R.* **47**, 1022).

5-Äthoxy-pentandion-(2.3)-disemicarbazon $C_9H_{18}O_3N_6$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 244° (Zers.) (DIELS, PETERSEN, *B.* **55**, 3456). Fast unlöslich in Methanol, Aceton, Benzol, Ligroin und Wasser, leicht löslich in Eisessig und 50%iger Essigsäure.

Hydrazin - N.N' - dicarbonsäure - diamid, Hydrazodicarbonamid [1]) $C_2H_6O_2N_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 116; E I 56). Für die von Hydrazodicarbonamid abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $H_2\overset{1}{N} \cdot \overset{2}{C}O \cdot \overset{3}{N}H \cdot \overset{4}{N}H \cdot \overset{5}{C}O \cdot \overset{6}{N}H_2$. — *B.* Bei längerem Kochen einer mit Soda neutralisierten wäßrigen Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **191**, 474; **199**, 230). Entsteht anscheinend auch beim Kochen einer Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (MORGAN, DREW, *Soc.* **119**, 614). Bei der Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid auf Kaliumcyanat in Wasser (LEBOUCQ, *Ann. Falsificat.* **21**, 595; *C.* **1929** I, 2088). Bildung aus Acetaldehyd-semicarbazon, Aceton-semicarbazon und analogen Verbindungen s. bei diesen (S. 81, 82, 83). Beim Erhitzen von Azodicarbonamid mit Anilin auf 150° (COOPER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1896). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Carbamidsäureazid ohne Lösungsmittel auf 110—120° oder mit Benzol auf 100—115° im Rohr und Kochen der Reaktionsprodukte mit Wasser (CURTIUS, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **105**, 195, 197). Beim Kochen von Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-thiocarbonsäureamid (S. 135) mit Bleioxyd in Alkohol (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] **122**, 310).

F: 259° (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] **122**, 310), 257° (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **191**, 474), 254° (MORGAN, DREW, *Soc.* **119**, 615). 100 cm^3 siedendes Wasser lösen 0,76 g, 100 cm^3 siedende 50%ige Ameisensäure ca. 1,4 g (N., K.). Löslich in 30%iger Natronlauge und Kalilauge (N., K.). — Bei der Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung wird Stickstoff und etwas Kohlenoxyd entwickelt (HURTLEY, *Biochem. J.* **15**, 16). Wird von siedendem Acetanhydrid nicht verändert; gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 200° N.N'-Diacetyl-hydrazin (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 102, 110; *C.* **1929** I, 2781).

Aminoguanidin, Guanylhydrazin CH_6N_4 = $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 117; E I 57). *B.* Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat mit Hydrazin in konzentrierter wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (Schering-Kahlbaum A.G., D. R. P. 463576; *Frdl.* **16**, 2510). — Darstellung durch Umsetzung von Dinatriumcyanamid mit Hydrazinsulfat: FANTL, SILBERMANN, *A.* **467**, 279. — Reduziert Kupfersulfat und Silberacetat in essigsaurer Lösung zu den Metallen (DAVIS, ASHDOWN, COUCH, *Am. Soc.* **47**, 1066). Stickstoffentwicklung bei der Einw. von salpetriger Säure in essigsaurer und salzsaurer Lösung: PLIMMER, *Soc.* **127**, 2656. Beim Kochen des Nitrats mit Isobuttersäure entsteht 5-Amino-3-isopropyl-1.2.4-triazol (Formel I; Syst. Nr. 3872) (REILLY, DRUMM, *Soc.* **1926**, 1731); analog verläuft die Reaktion mit Propionsäure (R., MADDEN, *Soc.* **1929**,

I. $\begin{matrix} HN —— C \cdot CH(CH_3)_2 \\ HN:C \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N —— CS \\ HN:C \cdot NH \cdot NH \end{matrix}$

816) und mit Buttersäure (R., D., *Soc.* **1926**, 1732). Das Dicarbonat liefert mit Phenylsenföl in siedendem absolutem Alkohol 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Formel II; Syst. Nr. 3888) (FANTL, SILBERMANN, *A.* **467**, 281). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1288.

$CH_6N_4 + HCl$. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 488. — $CH_6N_4 + HNO_3$. Triklin (MÜGGE, *Z. Kr.* **71**, 68). Optische Eigenschaften der Krystalle: M. Verhalten der Krystalle bei seitlichem Druck: M.

E I 57, Z. 15 v. o. statt „P., GAI." *lies* „PONZIO, GASTALDI".

Acetaminoguanidin $C_3H_8ON_4$ = $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 120). Das Nitrat gibt mit Eisen(III)-salzen eine tiefe Violettfärbung (FANTL, SILBERMANN, *A.* **467**, 279).

[1]) Englisch auch Biurea.

Methylazaurolsäure $C_2H_4O_2N_4$ = HO·N:C:N·NH·CH:N·OH bzw. ON·CH:N·NH·CH:N·OH s. E II 2, 89.

Kohlensäuredihydrazid, Carbohydrazid, N.N'-Diamino-harnstoff CH_6ON_4 = H_2N·NH·CO·NH·NH_2 (H 121; E I 57). Für die von Carbohydrazid abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $H_2\overset{1}{N}\cdot\overset{2}{N}H\cdot\overset{3}{C}O\cdot\overset{4}{N}H\cdot\overset{5}{N}H_2$. — *Darst.* Man erhitzt 120 g Diäthylcarbonat und 104 g 99%iges Hydrazinhydrat ca. 2 Tage auf dem Wasserbad unter Rückfluß, destilliert langsam den abgespaltenen Alkohol und anschließend Wasser und nicht umgesetztes Ausgangsmaterial ab und krystallisiert aus Alkohol um (KESTING, *B.* **57**, 1323). Zur Darstellung nach CAZENEUVE, MOREAU (*C. r.* **129**, 1255) vgl. BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **475**, 122. — F: 154° (B., M., B.). — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure in mit Äther oder Benzin überschichteter wäßriger Lösung Carbazid (CURTIUS, HEIDENREICH, *B.* **27**, 2684; *J. pr.* [2] **52**, 472; KE.) und Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diazid (KE.). Kondensiert sich bei der Einw. von weniger als 1 Mol Benzaldehyd in siedendem Alkohol zu Benzaldehyd-[4-amino-semicarbazon] (BROWN, PICKERING, WILSON, *Soc.* **1927**, 110), bei der Einw. von 2 Mol Benzaldehyd in Wasser zu Dibenzalcarbohydrazid (H 7, 229) (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] **52**, 471); reagiert analog z. B. mit Acetophenon in siedendem Alkohol (BR., P., W., *Soc.* **1927**, 109), mit überschüssigem Aceton bei Siedetemperatur (BR., P., W.), mit 1 oder 2 Mol Chinon in salzsaurer alkoholischer oder wäßriger Lösung sowie mit 2 Mol Chinonoxim in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur (BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **475**, 123, 124, 129) sowie mit 1 oder 2 Mol Acetessigester in siedendem Alkohol (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1259); bei der Umsetzung mit 2 Mol Acetessigester wurde einmal außerdem 1.1'-Carbonyl-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] erhalten (MU., W.). Gibt bei 1-stdg. Erhitzen mit Acetylaceton in absol. Alkohol 3.5-Dimethyl-pyrazol (BR., P., W., *Soc.* **1927**, 110). Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 120° bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung 3.6-Dioxo-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1218). Beim Erhitzen mit Kaliumäthylxanthogenat im Rohr auf 100° entsteht 3-Oxo-6-thion-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin (G., DE). Carbohydrazid gibt mit Phenylsenföl in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung Carbohydrazid-bis-thiocarbonsäure-(1.5)-dianilid (G., DE, *Soc.* **125**, 1217).

Diisopropylidencarbohydrazid, „Diaceton-carbohydrazon" $C_7H_{14}ON_4$ = CO[NH·N:C$(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Kochen von Carbohydrazid mit überschüssigem Aceton (BROWN, PICKERING, WILSON, *Soc.* **1927**, 108). — Prismen (aus Alkohol). F: 156° (BR., P., W.). — Zersetzt sich bei 3-stdg. Erhitzen auf 200° unter Bildung von Dimethylketazin und 4-Amino-urazol (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1259). Geht bei 30-stdg. Kochen mit absol. Alkohol in Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-isopropylidenhydrazid (S. 97) über (M., W.). Beim Erhitzen mit 1 Mol 1.5-Diphenyl-carbohydrazid auf 180° entsteht Aceton-phenylhydrazon, neben Dimethylketazin und 4-Amino-urazol (BAIRD, WILSON, *Soc.* **1927**, 2116).

Di-sek.-butyliden-carbohydrazid, „Bis-methyläthylketon-carbohydrazon" $C_9H_{18}ON_4$ = CO[NH·N:C$(CH_3)\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Carbohydrazid und etwas mehr als 2 Mol Methyläthylketon in siedender alkoholischer oder wäßriger Lösung (BROWN, PICKERING, WILSON, *Soc.* **1927**, 109). — Prismatische Nadeln (aus Äther). F: 113°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Wasser, schwer in Äther. — Wird durch verd. Mineralsäuren rasch hydrolysiert.

Bis-tetramethyläthyliden-carbohydrazid, „Dipinakolincarbohydrazon" $C_{13}H_{26}ON_4$ = CO[NH·N:C$(CH_3)\cdot C(CH_3)_3]_2$. *B.* Beim Kochen von ca. 2 Mol Pinakolin mit 1 Mol Carbohydrazid in Alkohol (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1259). — Tafeln (aus Alkohol). F: 188°. — Gibt bei 1-stdg. Erhitzen auf 250° unter vermindertem Druck Pinakolinazin und 4-Amino-urazol, bei 24-stdg. Kochen mit Alkohol Dipinakolinhydrazidicarbohydrazon (S. 97) und Pinakolinazin.

[α-Acetyl-äthyliden]-carbohydrazid, Diacetyl-mono-[4-amino-semicarbazon] $C_5H_{10}O_2N_4$ = CH_3·CO·C(CH_3):N·NH·CO·NH·NH_2. *B.* Aus Carbohydrazid und 1 Mol Diacetyl in siedendem absolutem Alkohol (BROWN, PICKERING, WILSON, *Soc.* **1927**, 110). — Gelbliches Pulver. F: 260°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1-Aminoformyl-carbohydrazid, Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid $C_2H_7O_2N_5$ = H_2N·NH·CO·NH·NH·CO·NH_2 (H 121). Geht bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt in 4-Amino-urazol über (BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **475**, 125). Kondensiert sich mit 1 Mol Chinon in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure zu der Verbindung HO·C_6H_4·N:N·CO·NH·NH·CO·NH_2 (Syst. Nr. 671).

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dihydrazid, „Hydrazidicarbohydrazid" $C_2H_8O_2N_6$ = H_2N·NH·CO·NH·NH·CO·NH·NH_2 (E I 57). *B.* Neben Benzaldazin bei längerem Kochen von Benzaldehyd-[4-amino-semicarbazon] mit Toluol (BROWN, PICKERING, WILSON, *Soc.* **1927**, 111). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 197° (B., P., W.). —

Gibt beim Erhitzen auf 250° 4-Amino-urazol und Hydrazin (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1259). Beim Kochen mit Aceton entsteht Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-isopropylidenhydrazid (M., W.).

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-isopropylidenhydrazid, „Diacetonhydrazidicarbohydrazon" $C_8H_{16}O_2N_6$ = $[(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von Hydrazidicarbohydrazid mit Aceton (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1259). Aus Diacetoncarbohydrazon bei 30-stdg. Kochen mit absol. Alkohol (M., W.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 256°. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Dimethylketazin und 4-Amino-urazol.

Hydrazin - N.N' - dicarbonsäure - bis - tetramethyläthylidenhydrazid, „Dipinakolinhydrazidicarbohydrazon" $C_{14}H_{28}O_2N_6$ = $[(CH_3)_3C\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH-]_2$. *B.* Aus Hydrazidicarbohydrazid und überschüssigem Pinakolin in siedendem Alkohol (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1259). Bei längerem Kochen von Dipinakolincarbohydrazon mit Alkohol (M., W.). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 230°. — Gibt beim Erhitzen auf 250° unter vermindertem Druck Pinakolinazin und 4-Amino-urazol.

1.5-Bis-aminoformyl-carbohydrazid, 1.1'-Carbonyl-di-semicarbazid $C_3H_8O_3N_6$ = $CO(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$ (H 122). Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° Carbohydrazid und 4-Amino-urazol (CURTIUS, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **105**, 197).

N.N'-Diamino-guanidin CH_7N_5 = $HN:C(NH\cdot NH_2)_2$ (H 122; E I 57). *B.* Durch Reduktion von N'-Nitro-N-amino-guanidin mit Zinkstaub und Essigsäure unter Eiskühlung (PHILLIPS, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 2469). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei gewöhnlicher Temperatur (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88** [1913], 309). — CH_7N_5+HCl. Krystalle (aus Alkohol). F: 176° (Zers.) (PH., W.).

N.N'.N''-Triamino-guanidin CH_8N_6 = $H_2N\cdot N:C(NH\cdot NH_2)_2$ (H 122; E I 57). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei gewöhnlicher Temperatur (STOLLÉ, KRAUCH, *J. pr.* [2] **88** [1913], 309). [OSTERTAG]

Kohlensäure-Derivate von Diimid und weiteren Stickstoffverbindungen.

Diimiddicarbonsäure, Azoameisensäure, Azodicarbonsäure $C_2H_2O_4N_2$ = $HO_2C\cdot N:N\cdot CO_2H$ (H 122; E I 58). Das Kaliumsalz gibt mit Chinon in verd. Salzsäure Phenoldiazoniumchlorid-(4) (ANGELI, JOLLES, *B.* **62**, 2100).

Azodicarbonsäure - dimethylester $C_4H_6O_4N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot N:N\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 58). Liefert bei der Einw. auf 2 Mol Stickstoffwasserstoffsäure in Diisoamyläther unter Kühlung 5-Methoxy-tetrazol und Iminodicarbonsäuredimethylester (STOLLÉ, ADAM, *B.* **57**, 1657). Verbindet sich mit Myrcen unter Kühlung zu 4-[δ-Methyl-γ-pentenyl]-1.2.3.6-tetrahydropyridazin-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (DIELS, ALDER, *A.* **450**, 245). Bei Einw. auf aromatische Kohlenwasserstoffe wird meist die N.N'-Dicarbomethoxy-hydrazino-Gruppe als Substituent eingeführt. So erhält man mit Benzol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure 1.4-Bis-[N.N'-dicarbomethoxy-hydrazino]-benzol (ST., LEFFLER, *B.* **57**, 1062); analog verlaufen die unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Reaktionen mit Cymol (ST., REICHERT, *J. pr.* [2] **123**, 77), Naphthalin, Diphenyl, Fluoren, Anthracen und Phenanthren (ST., ADAM, *J. pr.* [2] **111**, 168). Bei der Umsetzung mit Inden in Gegenwart von Chlorwasserstoff und wenig Jod erhält man 1-Chlor-5(oder 6)-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-hydrinden (ST., R., *J. pr.* [2] **123**, 79). Beim Kochen mit Tetralin entsteht 6-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin; beim Erhitzen mit Naphthalin ohne Katalysator erfolgt Zersetzung unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäuredimethylester und wenig Oxalsäuredimethylester (ST., R., *J. pr.* [2] **123**, 80, 84). Bei 12-stdg. Aufbewahren von Azodicarbonsäuredimethylester mit Styrol in Äther bildet sich 4-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-1.2.3.4-tetrahydrocinnolin-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3783) (D., AL., *A.* **450**, 246). Bei längerer Einw. von β-Methyl-styrol bei Zimmertemperatur entsteht 2.6-Bis-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-β-methyl-styrol (?), bei 12-stdg. Einw. von α-Methyl-styrol in Äther unter guter Kühlung 2-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-α-methyl-styrol (D., AL., *A.* **450**, 249). Beim Erwärmen mit α.α-Diphenyl-äthylen auf 90—100° erhält man α.α-Bis-[2-(N.N'-dicarbomethoxy-hydrazino)-phenyl]-äthylen, mit trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) 3.6-Diphenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (DIELS, ALDER, *A.* **450**, 248, 251). Azodicarbonsäuredimethylester liefert bei mehrtägiger Einw. auf Methanol N-Methoxy-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester, bei Einw. auf Methanol in Äther in Gegenwart von Kaliumacetat unterhalb 20° Kohlensäuredimethylester und Hydrazodicarbonsäuredimethylester (D., WULFF, *A.* **437**, 311); reagiert analog mit Äthylalkohol und Homologen, mit Äthylmercaptan und mit Äthylenglykol (D., W.). Gibt mit Anisol in Gegenwart

$N(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ / CH / CH_2 / N / $N\cdot CO_2\cdot CH_3$ / $CO_2\cdot CH_3$

von wenig konz. Schwefelsäure oder von wenig Jod und Chlorwasserstoff 4-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-anisol; reagiert analog mit Phenetol (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] **123**, 78). Erwärmt man Azodicarbonsäuredimethylester mit Acetylaceton in Gegenwart von wenig Kaliumacetat, so erhält man α-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-α-acetyl-aceton (DIELS, *A.* **429**, 54). Beim Erhitzen mit Malonsäurediäthylester, Kaliumacetat und etwas Äther auf höchstens 48—50° entsteht Bis-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-malonsäurediäthylester (D., BEHNCKE, *B.* **57**, 655). Gibt beim Erhitzen mit Acetessigester α-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-acetessigester (D., *B.* **55**, 1527); reagiert analog mit β-Imino-buttersäureäthylester in Äther unter Bildung von β-Imino-α-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-buttersäureäthylester (D., *A.* **429**, 52; *B.* **55**, 1527). Liefert mit β-Naphthylamin in Alkohol 1-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-naphthylamin-(2) (D., *A.* **429**, 42). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther geringe Mengen Phenylhydrazin-α.β-dicarbonsäure-dimethylester (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] **122**, 348).

Azodicarbonsäure-diäthylester $C_6H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 123; E I 58). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von Hydrazodicarbonsäurediäthylester mit Salpetersäure vgl. INGOLD, WEAVER, *Soc.* **127**, 381. Bei der Einw. von Brom auf eine heiße Benzol-Lösung von N.N'-Bis-[carbäthoxy-mercuri]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäurediäthylester, neben anderen Produkten (DIELS, UTHEMANN, *B.* **53**, 729). — Kp_{16}: 115—120° (D., U.), 121—125° (I., W.). — Die bei Azodicarbonsäuredimethylester gebrachten Reaktionen werden von den Autoren meist auch für den Diäthylester beschrieben. Die Einw. verläuft hier ganz ähnlich und führt zu den entsprechenden Äthylestern. Azodicarbonsäurediäthylester liefert mit Isopren bei Zimmertemperatur 4-Methyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (D., ALDER, *A.* **450**, 244), mit 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) unter guter Kühlung 3.3.5-Trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, mit Cyclopentadien in Äther unter zeitweiliger Kühlung 3.6-Methylen-1.2.3.6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (D., BLOM, KOLL, *A.* **443**, 247). Gibt bei mehrtägiger Einw. auf die äquimolekulare Menge Styrol bei Zimmertemperatur 5-Phenyl-hexahydro-1.2.3.4-tetrazin-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester, auf die äquimolekulare Menge α.α-Diphenyl-äthylen 5.5-Diphenyl-hexahydro-1.2.3.4-tetrazin-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester (INGOLD, WEAVER, *Soc.* **127**, 386). Liefert bei einmonatiger Einw. auf Inden bei Zimmertemperatur 2-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-inden (DIELS, ALDER, *A.* **450**, 248). Verbindet sich mit Diphenylketen in Petroläther unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu 4.6-Dioxo-3.3.5.5-tetraphenyl-hexahydropyridazin-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (I., W.). Liefert beim Erwärmen mit Cyanessigester und Kaliumacetat auf ca. 60° Bis-[α.β-dicarbäthoxy-hydrazino]-cyanessigsäure-äthylester (DIELS, BEHNCKE, *B.* **57**, 654). Die bei längerer Einw. von Anilin unter Kühlung entstehende Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_3$ (E I **12**, 149) ist 1-Phenyl-triazan-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester (D., *A.* **429**, 28; COOPER, I., *Soc.* **1926**, 1894). Gleichgewicht der Reaktion mit Anilin in Benzol-Lösung bei 26° und 95°: C., I. Bei der Einw. von 1 Mol p-Xylidin in der Kälte entsteht 5-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-2-amino-p-xylol; beim Erwärmen mit 0,5 Mol p-Xylidin in Äther erhält man eine Verbindung $C_{20}H_{31}O_8N_5$ (s. bei p-Xylidin, Syst. Nr. 1704) (D., *A.* **429**, 32, 36). Azodicarbonsäurediäthylester gibt mit α-Naphthylamin in warmem Alkohol 4-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-naphthylamin-(1) (D., *B.* **54**, 217; *A.* **429**, 19). Beim Erhitzen mit β.β-Dinaphthylamin in Alkohol im Rohr auf 100° erhält man eine Verbindung $C_{32}H_{35}O_8N_5$ (s. bei β.β-Dinaphthylamin), neben Hydrazodicarbonsäurediäthylester und anderen Produkten, bei Einw. von 9-Amino-anthracen (Syst. Nr. 654) in kaltem Alkohol 10-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-9-amino-anthracen (Syst. Nr. 2079) (D., *A.* **429**, 25, 26). Beim Erhitzen mit naphthionsaurem Natrium in Alkohol entsteht das Natriumsalz der 3-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (D., *A.* **429**, 20). Wirkt auf N.N-Diallyl-hydrazin oder N.N-Diphenyl-hydrazin in Äther bei —10° dehydrierend unter Bildung von Tetraallyl-tetrazen-(2) bzw. Tetraphenyl-tetrazen-(2) und Hydrazodicarbonsäurediäthylester; mit N-Methyl-N-phenyl-hydrazin erhält man außer 1.4-Dimethyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2) und Hydrazodicarbonsäurediäthylester noch N-Methyl-N-phenyl-urethan und Phenylazid (D., *B.* **56**, 1936). Liefert mit Benzaldehydphenylhydrazon in Lösung oder auf dem Wasserbad 2-Phenyl-1-benzal-tetrazan-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (BUSCH, MÜLLER, SCHWARZ, *B.* **56**, 1609). Mit Salicylaldehydphenylhydrazon verläuft die Reaktion in alkoh. Lösung analog, während beim Zusammenschmelzen 5-Phenyl-6-oxo 3-[2-oxy-phenyl]-1.2.5.6-tetrahydro-1.2.4.5-tetrazin-carbonsäure-(2)-äthylester entsteht (B., M., SCHW.). Wirkt auf ω-p-Anisidino-acetophenon-o-tolylhydrazon vom Schmelzpunkt 95—96° bei Zimmertemperatur oder auf die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 145° bis 146° auf dem Wasserbad dehydrierend unter Bildung von α-o-Toluolazo-β-p-anisidino-styrol und Hydrazodicarbonsäurediäthylester (B., FRIEDENBERGER, TISCHBEIN, *B.* **57**, 1788). Reagiert heftig mit Pyrrol unter Bildung eines amorphen Produkts (DIELS, ALDER, *A.* **450**, 253). Liefert mit 3-Amino-pyridin in Alkohol bei —20° Azodicarbonsäureäthylester-[pyridyl-(3)-amid], bei Zimmertemperatur geringe Mengen Azodicarbonsäure-bis-[pyridyl-(3)-amid] (D., BEHNEN, *B.* **56**, 563).

Azodicarbonsäure-diamid, Azodicarbonamid $C_2H_4O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ (H 123; E I 58). Zersetzung durch Hypobromit-Lösung: HURTLEY, *Biochem. J.* **15**, 17. Wird beim Erhitzen mit Anilin auf 150° teilweise zu Hydrazodicarbonamid reduziert (COOPER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1896).

Diazomethionsäure, Diazomethandisulfonsäure $CH_2O_6N_2S_2 = N:N:C(SO_3H)_2$ (E I 58). Das Kaliumsalz liefert mit Bromwasserstoffsäure bei 0° unter Stickstoffentwicklung Brommethionsäure (BACKER, *R.* **48**, 619). — $K_2CO_6N_2S_2 + H_2O$. Gelbe Krystalle.

E I 58, Zeile 2 v. u. statt „$KHSO_3$" lies „$KHCO_3$".

N-Methoxy-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester $C_5H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Azodicarbonsäuredimethylester auf Methanol (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 311). — Viscoses Öl. D_4^{20}: 1,3024. n_α^{20}: 1,4448; n_β^{20}: 1,4489. — Wird beim Erwärmen sowie bei Einw. von Säuren oder Alkalien zersetzt.

N-Äthoxy-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester $C_6H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Azodicarbonsäuredimethylester auf Alkohol (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 314). — Zähes Öl. — Zerfällt bei der Destillation in Hydrazodicarbonsäuredimethylester, Methyläthylcarbonat und Stickstoff.

N-Isobutyloxy-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester $C_8H_{16}O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von Azodicarbonsäuredimethylester auf Isobutylalkohol (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 314). — Zähes Öl.

N-Isoamyloxy-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester $C_9H_{18}O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von Azodicarbonsäuredimethylester auf Isoamylalkohol (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 314). — Zähes Öl.

$N^\alpha.N^{\alpha'}$-Äthylendioxy-di-hydrazin-$N^\alpha.N^\beta.N^{\alpha'}.N^{\beta'}$-tetracarbonsäure-tetramethylester $C_{10}H_{18}O_{10}N_4 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Azodicarbonsäuredimethylester auf Glykol in Äther bei Gegenwart von Kaliumacetat unter Kühlung (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 316). — Flüssigkeit. $Kp_{0,5}$: 125—140°. D_4^{20}: 1,3296. n_α^{20}: 1,4492; n_β^{20}: 1,4573. — Zersetzt sich bei der Einw. von Kaliumacetat in Äther unter Bildung von Stickstoff, Hydrazodicarbonsäuredimethylester und Äthylendikohlensäure-dimethylester, der alsbald in Äthylencarbonat und Dimethylcarbonat zerfällt.

N-Äthylmercapto-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester $C_6H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(S \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 24-stdg. Einw. von Azodicarbonsäuredimethylester auf Äthylmercaptan (DIELS, WULFF, *A.* **437**, 315). — Dickes Öl. D_4^{20}: 1,2537. n_α^{20}: 1,4833; n_β^{20}: 1,4941. — Zersetzt sich beim Behandeln mit rauchender Salzsäure unter Bildung von Diäthyldisulfid und Hydrazodicarbonsäuredimethylester.

Nitrosoguanidin $CH_4ON_4 = ON \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 124; E I 59). *B.* Aus Guanidincarbonat und überschüssigem Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (PELLIZZARI, *G.* **51** I, 228). — Die Lösung in konz. Salzsäure führt Dimethylanilin in 4-Nitrosodimethylanilin, Diphenylamin in Diphenylnitrosamin über (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 444, 456; *C.* **1927** I, 2296).

Nitrocarbamidsäure-äthylester, Nitrourethan $C_3H_6O_4N_2 = O_2N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 125; E I 59). Katalytische Wirkung des Anions auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* **108**, 216. Geschwindigkeit der Verseifung des Kaliumsalzes mit Natronlauge bei 20° in Gegenwart oder Abwesenheit von Neutralsalzen: BR., DELBANCO, *Z. anorg. Ch.* **144**, 252. Die Kaliumverbindung liefert beim Kochen mit Chlorameisensäureäthylester in Toluol Nitroiminodicarbonsäure-diäthylester (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 152).

Nitroharnstoff $CH_3O_3N_3 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 125; E I 59). *B.* Zur Bildung nach THIELE, LACHMANN (*A.* **288** [1895], 281) vgl. DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1794. Durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure zu einer Mischung von Silbercyanat und Nitramid in Wasser unter Kühlung (D., BL.). — Prismen (aus Alkohol, Eisessig oder warmem Wasser). F: 158,4—158,8° (Zers.) (D., BL.), 159° (Zers.) (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *B.* **59**, 1870). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 130,4 kcal/Mol (TOMIOKA, TAKAHASHI in *Landolt-Börnst.* E III, 2913). Schwer löslich in Benzol, Äther und Chloroform (D., BL.). — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 160° in Wasser, Kohlendioxyd, Cyansäure, Ammoniak, Stickoxydul, Cyanursäure und geringe Mengen Ammelid, Harnstoff und Biuret (D., BL.; vgl. a. W., PF.). Spaltet sich beim Aufbewahren mit Wasser in Nitramid und Cyansäure (D., BL.; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 71). Beim Kochen mit Wasser entstehen Stickoxydul und Cyansäure; beim Eindampfen der Lösung zur Trockne erhält man Harnstoff und Ammoniak (D., BL.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Cyansäure und Nitramid; die Lösung erwärmt sich allmählich unter Gasentwicklung und verpufft nach einiger Zeit unter Feuererscheinung (D., BL.; vgl. D.). Im

allgemeinen wird die Zersetzung von Nitroharnstoff durch Säuren verzögert bzw. verhindert, durch Alkalien dagegen begünstigt; eine geringe Alkalität (unter Umständen die des Glases) in Gegenwart einer Spur Feuchtigkeit genügt, um eine spontane Zersetzung unter Bildung von Stickoxydul, Ammoniak, Wasser, Harnstoff und Cyanursäure hervorzurufen (D., Bl.; vgl. W., Pf.). Tropft man starkes Ammoniak auf Nitroharnstoff, so entsteht ein zischendes Geräusch und es bildet sich Harnstoff (D., Bl.). Liefert mit primären Aminen substituierte Harnstoffe, mit sekundären Aminen unsymmetrische disubstituierte Harnstoffe, daneben zuweilen auch disubstituierte Biurete (D., Bl.; vgl. D.). Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Carbamidsäure- und Allophansäureester (D.). Die frisch dargestellte kalte wäßrige Lösung gibt mit Kupfersulfat und Pyridin einen lilafarbenen Niederschlag der Kupfer-pyridinverbindung des Nitroharnstoffs, die zum Sieden erhitzte Lösung das in Chloroform mit blauer Farbe lösliche Kupferpyridincyanat (D., Bl.).

1-Nitro-biuret $C_2H_4O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 126). *B.* Aus Allantoxaidin (Syst. Nr. 3614) durch Einw. von konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (Biltz, Robl, *B.* **53**, 1983). — Tafeln (aus warmem Wasser). Zersetzt sich bei 165° (korr.) unter lebhaftem Aufschäumen oder Verpuffen; nach Davis, Blanchard (*Am. Soc.* **51**, 1803) läßt sich der Zersetzungspunkt jedoch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser auf 223° steigern. — Eine frisch hergestellte wäßrige Lösung von Nitrobiuret gibt nicht die Biuretreaktion; beim Erhitzen auf mindestens 70° entweichen Stickoxydul und Kohlendioxyd, und die Lösung gibt nun eine starke Biuretreaktion, enthält jedoch nach dem Eindampfen nur Cyanursäure und Harnstoff (D., Bl.). Liefert beim Kochen mit Kaliumhydroxyd in 50%igem Alkohol Harnstoff, in 80%igem Alkohol das Kaliumsalz der Allophansäure (D., Bl.). Wird durch siedende absolute Alkohole nicht verändert, bei Wasserzusatz erhält man Allophansäurealkylester, die mit weiterem Alkohol zum Teil in Carbamidsäurealkylester übergehen (D., Bl.). Liefert beim Erhitzen mit starkem Ammoniak im Rohr auf 100° Biuret, geringe Mengen Cyanursäure und Harnstoff, beim Erwärmen mit wäßr. Lösungen primärer und sekundärer Amine ω-Alkyl- bzw. ω.ω-Dialkyl-biurete (D., Bl.). Wird bei mehrtägiger Einw. von Harnstoff in kaltem Wasser in Cyanursäure übergeführt (D., Bl.). Gibt beim Erwärmen mit Biuret in Wasser Tetruret (D., Bl.). Liefert mit Anilin in konz. Schwefelsäure unter Kühlung 2-, 3- und 4-Nitro-anilin, beim Erwärmen mit Acet-p-toluidid und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-Nitro-4-acetamino-toluol (D., Bl.). — Gibt mit Eisen(II)-sulfat und Natronlauge keine Färbung (D., Bl.). Nachweis durch Überführung in Aminobiuret mit Zinkstaub und Essigsäure: D., Bl.

Nitroguanidin $CH_4O_2N_4 = O_2N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 126; E I 59). Existiert in zwei durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser trennbaren Formen (Davis, Ashdown, Couch, *Am. Soc.* **47**, 1063).

α-Form, nach Davis, Abrams (*Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61** [1926], 438) gewöhnliche, stabilere Form. *B.* Zur Bildung durch Behandlung von Guanidinnitrat mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure vgl. Ewan, Young, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 110 T; *C.* **1921** III, 1230. Beim Eingießen von Lösungen von β-Nitroguanidin in konz. Schwefelsäure in kaltes Wasser (Davis, Ashdown, Couch, *Am. Soc.* **47**, 1065). Beim Umkrystallisieren des Nitrats oder Hydrochlorids aus Wasser (D., A., C.). — Nadeln (aus Wasser). Brechungsindices: D., A., C. Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 220° bis 250°, bei mäßig schnellem Erhitzen bei 232° unter Zersetzung (D., A., C.). Verbrennt in der Bombe bei ca. 1000° (Bourgoin, *C. r.* **174**, 532). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 209,2 kcal/Mol (Tomioka, Takahashi in *Landolt-Börnst.* E III, 2913), 209,9 kcal/Mol (Badoche in *Landolt-Börnst.* E III, 2913). Ultraviolettabsorptionsspektrum der Lösung in Wasser: Riegel, Buchwald, *Am. Soc.* **51**, 491. In 1 l Wasser lösen sich bei 25° ca. 4,4 g, bei 100° ca. 82,5 g α-Nitroguanidin; ist zwischen 25° und 100° schwerer löslich als die β-Form (D., A., C.). Löslichkeit in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,092 bis 1,355 bei 0° und bei 25°: D., *Am. Soc.* **44**, 871; in 5,8%iger bis 33,2%iger Schwefelsäure und 6,4%iger bis 27%iger Salpetersäure bei 13°: E., Y. Löslichkeit in 1n-Kalilauge bei 25°: D., A., C. — Die α-Form lagert sich bei trocknem Erhitzen teils in die β-Form um, teils zersetzt sie sich unter Bildung von Wasser, Ammoniak, Blausäure, Cyansäure, Cyanursäure, Harnstoff, Cyanamid, Melamin, Ammelin, Ammelid, Melam, Melem, Mellon und Paracyan (D., Abr., *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 442, 451; *C.* **1927** I, 2296).

β-Form. *B.* Entsteht (zuweilen vermengt mit etwas α-Form) beim Nitrieren von Guanidinsulfat mit Salpeterschwefelsäure (aus rauchender Salpetersäure) unter Kühlung, nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad und Eingießen in Eiswasser (Davis, Ashdown, Couch, *Am. Soc.* **47**, 1065). Neben zahlreichen Zersetzungsprodukten bei trocknem Erhitzen der α-Form (D., Abrams, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 442, 451; *C.* **1927** I, 2296). — Plättchen (aus Wasser). Brechungsindices: D., A., C. Verhält sich beim Erhitzen wie die α-Form (D., A., C.). In 1 l Wasser lösen sich bei 25° ca. 4,4 g, bei 100° ca. 82,5 g β-Nitroguanidin; ist zwischen 25° und 100° leichter löslich als die α-Form (D., A., C.). Löslichkeit in 1n-Kalilauge

bei 25°: D., A., C. — Löst man β-Nitroguanidin in konz. Schwefelsäure und gießt in Eiswasser, so entsteht die α-Form (D., A., C.).

Nach DAVIS, ASHDOWN, COUCH (*Am. Soc.* **47**, 1066) zeigen beide Formen die gleichen chemischen Reaktionen und geben identische Derivate. Die folgenden Angaben beziehen sich daher auf beide Formen. Zerfällt in wäßr. Lösung in Nitramid und Cyanamid einerseits und Ammoniak und Nitrocyanamid andererseits (D., ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61** [1926], 438, 440); zersetzt sich bei längerem Erwärmen unter Abspaltung von Ammoniak (D., A., C.). Wird beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure in Nitramid und Cyanamid gespalten (D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 72). Mit Hilfe der Lösung in konz. Schwefelsäure lassen sich aromatische Verbindungen nitrieren; nach der Nitrierung enthält die Lösung Cyanamid (D., ABR.). Wird durch heiße konzentrierte Schwefelsäure vollständig unter Bildung von Stickoxydul, Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzt (D., *Am. Soc.* **44**, 868; D., ABR.). Gibt bei der Behandlung mit heißem konzentriertem Ammoniak Guanidin und Harnstoff (D., ABR.). Beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat in wäßr. Ammoniak auf 50—60° entsteht N'-Nitro-N-amino-guanidin (PHILLIPS, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 2465). Liefert mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung bei 100° wenig Methylguanidin (D., ABR.), mit 10%iger wäßriger Methylamin-Lösung bei 60—70° N'-Nitro-N-methyl-guanidin (D., LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304; vgl. D., ABR.). Reagiert ähnlich mit anderen primären Aminen sowie mit Dimethylamin, jedoch nicht mit anderen sekundären Aminen (D., L.). Beim Kochen mit Anilin in Wasser entsteht unter anderem N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., ABR.). — Nitrifizierung im Ackerboden: JACOB, ALLISON, BRAHAM, *J. agric. Res.* **28**, 63; *C.* **1925 I**, 156. — Nachweis durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (reduzierende Wirkung auf Kupfer- und Silbersalze) oder mit Eisen(II)-ammoniumsulfat in alkal. Lösung (fuchsinrote Färbung): D., A., C.

Hydrochlorid. Nadeln, die an der Luft Chlorwasserstoff abspalten (DAVIS, ASHDOWN, COUCH, *Am. Soc.* **47**, 1065). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in α-Nitroguanidin über. — Nitrat. Prismen, die an der Luft Salpetersäure abspalten. F: 147° (Zers.) (D., A., C.). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in α-Nitroguanidin über.

N'-Nitro-N-amino-guanidin $CH_5O_2N_5$ = $O_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Nitroguanidin und Hydrazinsulfat in wäßr. Ammoniak bei 50—60° (PHILLIPS, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 2465). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt und explodiert bei ca. 190° (PH., W.), bei 185° (RIEGEL, BUCHWALD, *Am. Soc.* **51**, 492). Ultraviolettabsorptionsspektrum der Lösung in Wasser: R., B. Löst sich in Wasser von 20° zu 0,34%, in Wasser von 70° zu 3,0%; unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (PH., W.). Leicht löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe; die Lösung entwickelt beim Kochen kein Ammoniak, zersetzt sich jedoch bei längerem Aufbewahren (PH., W.). — Detoniert nicht beim Verreiben im Mörser, wohl aber bei direkter Entzündung mit der Flamme unter Hinterlassung eines gelben unlöslichen Rückstandes (PH., W.). Gibt mit Spuren von Nickel in alkal. Lösung eine blaue Färbung, in Abwesenheit von Alkali und Gegenwart von Ammoniak einen bräunlichen Niederschlag (PH., W.). Verwendung dieser Reaktionen zum Nachweis und zur Bestimmung von Nickel: PH., W. Gibt mit wenig Eisen(II)-sulfat und Alkali eine purpurrote Färbung, mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz von wenig Eisen(II)-sulfat nach Kirschrot umschlägt (PH., W.). Reduziert Permanganat, Bichromat und Neßlersches Reagens, ferner ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und Fehlingsche Lösung unter Bildung von explosiven Silber- bzw. Kupferverbindungen (PH., W.). Läßt sich mit Zinkstaub und verd. Essigsäure unterhalb 10° zu N.N'-Diamino-guanidin reduzieren (PH., W.). Gibt mit Aldehyden und Ketonen, aber nicht mit Zuckern, krystalline Niederschläge (PH., W.). — $NiO + 2CH_5O_2N_5$. Bräunlicher Niederschlag. Explodiert in der Flamme, weniger heftig durch Schlag (PH., W.). Bis 220° erfolgt keine Detonation. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilauge mit tiefblauer Farbe. Zersetzt sich mit Schwefelsäure unter Bildung eines giftigen Gases.

N'-Nitro-N-methylenamino-guanidin (?) $C_2H_5O_2N_5$ = $O_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH_2$(?) bzw. desmotrope Form. *B.* Aus N'-Nitro-N-amino-guanidin und Formaldehyd in Wasser (PHILLIPS, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 2468). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Explodiert beim Anzünden.

Azidoameisensäure-methylester, Carbazidsäuremethylester $C_2H_3O_2N_3 = N_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 129). *B.* Zur Bildung nach CURTIUS, HEIDENREICH (*J. pr.* [2] **52**, 480) vgl. BERTHO, *J. pr.* [2] **116**, 112. — Kp: 102—103°. Explodiert zuweilen bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung 3-Phenyltriazen-carbonsäure-(1)-methylester, Anilin-N.N-dicarbonsäure-dimethylester und geringe Mengen Benzhydrol, Azobenzol und Diphenyl.

Azidoameisensäure-äthylester, Carbazidsäureäthylester $C_3H_5O_2N_3 = N_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 129). *B.* Zur Bildung aus Chlorameisensäureäthylester und Natriumazid vgl. BERTHO, *J. pr.* [2] **116**, 114. — Kp: 114—115°; $Kp_{20,5}$: 34°. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid

in Äther unter Kühlung 3-Phenyl-triazen-carbonsäure-(1)-äthylester und wenig Benzhydrol, Azobenzol und Diphenyl.

Azidoameisensäure-amid, Carbamidsäureazid $CH_2ON_4 = N_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 129; E I 59). Zur Konstitution vgl. HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 268. — Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (CURTIUS, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **105**, 177). — Explodiert unter Umständen, z. B. bei der Einw. von Kupferpulver, mit ungewöhnlicher Heftigkeit (C., SCH.). Liefert beim Erhitzen auf 110—120° Cyanursäure, Urazol, Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure; beim Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Wasser erhält man außerdem geringe Mengen Hydrazodicarbonamid (C., SCH.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Harnstoff, Kohlendioxyd, Stickstoffwasserstoffsäure und Spuren von Ammoniak, beim Kochen mit absol. Alkohol in Urethan und Stickstoffwasserstoffsäure (C., SCH.). Beim Erhitzen mit Benzol auf 100—115° im Rohr erhält man neben den Produkten der thermischen Zersetzung (s. o.) N.N'-Diphenyl-harnstoff; analog verläuft die Einw. von siedendem Toluol oder p-Xylol (C., SCH.). Wird bei längerem Kochen mit Äther nicht verändert (C., SCH.). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Malonsäurediäthylester auf dem Wasserbad Ureido-malonsäurediäthylester, Diureidomalonsäure-diäthylester, Urazol, Cyanursäure und Ammoniumazid, beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylmalonsäurediäthylester, Urazol, Cyanursäure und geringe Mengen einer bei 174° unter Zersetzung schmelzenden Verbindung (vielleicht Azodicarbonamid?), beim Erwärmen mit krystallwasserhaltiger Barbitursäure 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-amid (Malobiursäure, Syst. Nr. 3698) und eine rote Substanz, die beim Schütteln mit Brom und Wasser auf dem Wasserbad eine goldgelbe Verbindung $C_9H_7O_7N_7$ (s. bei Barbitursäure, Syst. Nr. 3615) ergibt (C., *B.* **56**, 1581). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung Benzoldiazoharnstoff (BERTHO, *J. pr.* [2] **116**, 108).

Cyanazid $CN_4 = NC \cdot N_3$ (E I 60). Wird als Dicyandiazid (s. u.) erkannt (HART, *Am. Soc.* **50**, 1922).

Azido-cyanimino-amino-methan, C-Azido-N-cyan-formamidin, „Dicyanamidazid“ $C_2H_2N_6 = N_3 \cdot C(NH_2):N \cdot CN$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei Einw. von Ammoniak auf Dicyandiazid in Äther (HART, *Am. Soc.* **50**, 1927). Aus 5-Amino-tetrazol-natrium und Bromcyan in wäßr. Aceton bei 0° (H.). — Tafeln (aus Äther). F: 151—152° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform und heißem Benzol, kaum in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr unter Aufblitzen und Hinterlassung eines hellbraunen Rückstandes. Gibt beim Kochen mit Wasser Stickstoffwasserstoffsäure ab; zerfällt beim Kochen mit konz. Natronlauge in Natriumazid, Natriumcarbonat, Cyanamid und Ammoniak. Wird von Schwefelwasserstoff in Wasser zu Dicyandiamid reduziert. — $C_2H_2N_6 + HCl + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen allmählich und geht oberhalb 150° in ein amorphes Produkt über.

Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diazid, Hydrazodicarbonazid $C_2H_2O_2N_8 = N_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N_3$ (E I 60). *B.* Neben Carbazid bei der Diazotierung einer wäßrigen, mit Benzin überschichteten Lösung von Carbohydrazid (KESTING, *B.* **57**, 1323). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 150—152° unter lebhafter Gasentwicklung; explodiert bei schnellem Erhitzen heftig (K.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und heißem Äthylenbromid, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Chloroform und Benzin (K.). — Wird durch Alkalien oder heißes Wasser leicht verseift, bleibt dagegen in neutraler oder schwach saurer wäßriger Lösung tagelang fast unverändert (K.). Setzt sich mit primären und sekundären Aminen quantitativ unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure um; gibt mit Piperidin in siedendem Alkohol Hydrazodicarbonsäure-dipiperidid (K.). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung 1.6-Bis-benzoldiazo-hydrazodicarbonamid (Syst. Nr. 2228) (BERTHO, *J. pr.* [2] **116**, 110). — Schlagempfindlichkeit und Initialzündwirkung: K.

Kohlensäurediazid, Carbazid $CON_6 = CO(N_3)_2$ (H 130). *B.* Zur Bildung nach CURTIUS, HEIDENREICH (*B.* **27**, 2684; *J. pr.* [2] **52**, 472) vgl. KESTING, *B.* **57**, 1321. — Liefert beim Erhitzen mit Benzol unter Druck auf 110—120° Pyridin, wenig Anilin und andere Produkte (CURTIUS, BERTHO, *B.* **59**, 583). Reagiert analog bei 150° mit Toluol unter Bildung von γ-Picolin und o-Toluidin, mit p-Xylol unter Bildung von 2.5-Dimethyl-pyridin und p-Xylidin, mit p-Cymol unter Bildung von 2 (oder 5)-Methyl-5 (oder 2)-isopropyl-pyridin, Carvacrylamin und anderen Produkten (C., B.).

Diazido-cyanimino-methan, „Dicyandiazid“ $C_2N_8 = NC \cdot N:C(N_3)_2$. Diese Konstitution kommt dem Cyanazid von DARZENS (*C. r.* **154**, 1232; E I 60) zu (HART, *Am. Soc.* **50**, 1922). Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol und Nitrobenzol bestimmt. — *B.* Zur Bildung aus Natriumazid und Bromcyan in Wasser bei 0° vgl. H., *Am. Soc.* **50**, 1926. — F: 40,3° (korr.). Löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Alkohol; unlöslich in Petroläther. — Ist besonders in unreinem Zustand sehr explosiv; zersetzt sich bei ca. 70° und explodiert bei ca. 170° mit großer Heftigkeit. Lagert sich in unreinem Zustand oder bei

längerer Berührung mit der Mutterlauge in eine in Äther und Wasser unlösliche, durch Schlag nicht explodierende Substanz um. Wird durch Schwefelwasserstoff in verd. Alkohol unter Stickstoffentwicklung zu Dicyandiamid reduziert. Liefert bei der Hydrolyse mit siedendem Wasser Kohlendioxyd, Stickstoffwasserstoffsäure und Cyanamid, neben 5-Amino-tetrazol, bei der Hydrolyse mit Natronlauge Natriumazid und Cyanamid. Gibt mit Ammoniak in Äther Ammoniumazid und Dicyanamidazid. Liefert mit Anilin in Alkohol Dicyananilidazid, mit α-Naphthylamin in Alkohol Dicyan-[α-naphthylamid]-azid.

Guanyl-nitrosaminoguanyl-tetrazen $C_2H_8ON_{10} = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot NO$ bzw. desmotrope Form (E I 60). Reibungsempfindlichkeit: RATHSBURG, *Z. ang. Ch.* **41**, 1285. Sprengtechnische Eigenschaften und Verwendung zur Herstellung von Zündsätzen: R., D. R. P. 362433; *C.* **1923** II, 371.

E I 61, Z. 1 v. o. statt „5-Azido-tetrazol" lies „5-Amino-tetrazol".

Kohlensäure-Derivate weiterer anorganischer Kuppelungsverbindungen.

Carbophosphid $CH_4OP_2 = CO(PH_2)_2$ bzw. polymere Form. *B.* Beim Einleiten von gasförmigem Phosphorwasserstoff in eine Lösung von Phosgen in Toluol, am besten bei Gegenwart von Zinkcarbonat (CUNEO, *R. A. L.* [5] **32** II, 231). — Hellgelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 250°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Oxydiert sich an feuchter Luft langsam unter Bildung von Kohlendioxyd, gasförmigem Phosphorwasserstoff und Oxydationsprodukten des Phosphors, hält sich im Exsiccator und im Vakuum dagegen unverändert. Gibt mit verd. Kalilauge Kaliumcarbonat und gasförmigen Phosphorwasserstoff. — Einw. auf das Blutserum: C., *R. A. L.* [5] **32** II, 233, 294, 353.

Phosphonoameisensäure $CH_3O_5P = (HO)_2PO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Triäthylesters mit Alkalilauge, neben Zersetzungsprodukten (NYLÉN, *B.* **57**, 1029, 1036). — In freier Form nicht existenzfähig. — Na_3CO_5P. Krystalle (aus Wasser). Enthält Krystallwasser, das durch Verwitterung teilweise, bei 110° vollständig entweicht. Reagiert gegen Thymolphthalein neutral, gegen Phenolphthalein alkalisch. Zerfällt in saurer Lösung sofort, in alkal. Lösung erst bei längerem Kochen in Kohlendioxyd bzw. Carbonat und phosphorige Säure. — $Cu_3(CO_5P)_2 + 8H_2O$. Würfel. — Ag_3CO_5P. Mikroskopische Nadeln. — $Zn_3(CO_5P)_2 + 12H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb_3(CO_5P)_2$. Krystalliner Niederschlag. Unlöslich in 10%iger Essigsäure. — $Mn_3(CO_5P)_2 + 12H_2O$. Schwach rosa Würfel (aus 10%iger Essigsäure).

Phosphonoameisensäure-triäthylester $C_7H_{15}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2PO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Triäthylphosphit (NYLÉN, *B.* **57**, 1035; ARBUSOW, DUNIN, *B.* **60**, 295; A., Ж. **59**, 244) oder auf Natrium-diäthylphosphit in Äther (N., *B.* **57**, 1035; **59**, 1120). — Flüssigkeit. Kp_8: 122,5—123° (korr.) (N.); $Kp_{12,5}$: 135,3° (A., D.; A.). — Spaltet bei Einw. von kalter 0,1 n-Natronlauge nur eine Alkylgruppe ab (A., D.; A.), dagegen tritt bei 3—4-stdg. Kochen mit Natronlauge teilweise, beim Kochen mit Wasser oder Säuren vollständige Spaltung in Kohlendioxyd und phosphorige Säure ein (N.). Liefert bei längerer Einw. von alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur Aminoformylphosphonsäure-diäthylester (N.).

Aminoformylphosphonsäure-diäthylester, „Phosphonformamiddiäthylester" $C_5H_{12}O_4NP = (C_2H_5 \cdot O)_2PO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phosphonoameisensäure-triäthylester und alkoh. Ammoniak bei längerer Einw. bei Zimmertemperatur (NYLÉN, *B.* **57**, 1036). — Nadeln (aus Benzol). F: 134—135° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in warmem Benzol und Äther.

Acetoxymercuriameisensäure-methylester $C_4H_6O_4Hg = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ (E I 61). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf ca. 100° fast 1 Mol Kohlenoxyd ab (MANCHOT, *B.* **53**, 985).

Chlormercuriameisensäure-äthylester $C_3H_5O_2ClHg = ClHg \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (E I 61). Liefert beim Erhitzen mit n-Propyljodid im Rohr auf ca. 100° große Mengen Kohlenoxyd (MANCHOT, *B.* **53**, 985).

N.N'-Bis-[carbomethoxy-mercuri]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-dimethylester $C_8H_{12}O_8N_2Hg_2 = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot N(Hg \cdot CO \cdot O \cdot CH_3) \cdot N(Hg \cdot CO \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäuremethylester und frisch gefälltem Quecksilber(II)-oxyd in Wasser bei Zimmertemperatur, neben anderen Produkten (DIELS, UTHEMANN, *B.* **53**, 730). — Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 215°.

N.N'-Bis-[carbäthoxy-mercuri]-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_8N_2Hg_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot N(Hg \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot N(Hg \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäureäthylester und frisch gefälltem Quecksilber(II)-oxyd in Wasser bei Zimmertemperatur, neben anderen Produkten (DIELS, UTHEMANN, *B.* **53**, 727). — Nadeln (aus Wasser, Benzol oder Toluol). F: 155°. — Liefert mit Brom in heißem Benzol Bromameisensäureäthylester, Azodicarbonsäure-diäthylester und Quecksilber(II)-bromid. Wird

durch rauchende Salzsäure unter Bildung von Hydrazodicarbonsäure-diäthylester, Alkohol, Kohlenoxyd und Quecksilber(II)-chlorid zersetzt. Liefert bei kurzem Aufkochen mit Piperidin Piperidin-N-carbonsäureäthylester, Hydrazodicarbonsäure-diäthylester und Quecksilber.

Tribrommethylquecksilberbromid, Brommercuribromoform $CBr_4Hg = CBr_3 \cdot HgBr$. *B.* Beim Verdünnen der alkoh. Lösung des Additionsproduktes mit Quecksilber(II)-bromid mit Wasser (SACHS, BALASSA, *Z. anorg. Ch.* **152**, 184). — Krystalle. F: ca. 137° (Zers.). Der Schmelzpunkt hängt stark von der Art des Erhitzens ab. — Beständig gegen kalte Lauge. Beim Erhitzen mit alkoh. Lauge entsteht Quecksilber(I)-oxyd. Gibt mit Ammoniumsulfid sofort eine schwarze Färbung. — $CBr_3 \cdot HgBr + HgBr_2$. *B.* Man löst den durch Einw. von Natronlauge auf Äthylmercapto-quecksilberacetat (E II **2**, 118) entstandenen Niederschlag in Bromoform und setzt die aus der Lösung erhaltenen Krystalle dem Licht aus (S., B.). Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 140°. Färbt sich mit kalter Lauge gelb. Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Bromoform ab.

Schwefel-Analoga der Kohlensäure und ihre Derivate.

Derivate der Monothiokohlensäure.

Thiokohlensäureanhydrid, Kohlenoxysulfid COS (H 131; E I 61). *B.* Neben geringeren Mengen Schwefelkohlenstoff beim Leiten von Kohlenoxyd und Schwefeldampf über Eisen oder Schwefeleisen bei 450° oder von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd über Holzkohle bei 400—500° (BASF, D. R. P. 398322; *C.* **1924** II, 1402). Beim Leiten von Schwefeldioxyd über Kohle bei ca. 750°, neben anderen Produkten (RASSOW, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **104**, 233, 239). Beim Erhitzen von Magnesiumsulfat mit Holzkohle auf 650—950°, neben anderen Produkten (RIESENFELD, FABER, *J. pr.* [2] **100**, 119). Bei der Einw. von Magnesiumbromidhydrosulfid in Benzol auf Phosgen anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (MINGOIA, *G.* **56**, 842). Neben anderen Produkten beim Erhitzen der Verbindung $C_6H_4O_4S_2$(?) (E II 1, 857) im Vakuum auf ca. 200° in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (DIELS, BECKMANN, TÖNNIES, *A.* **439**, 83, 94). — Zur Darstellung aus Ammoniumrhodanid und Schwefelsäure vgl. STOCK, SIECKE, POHLAND, *B.* **57**, 720. — Viscosität bei 15° und 100°: SMITH, *Phil. Mag.* [6] **44**, 291; *C.* **1922** III, 960. Zum Absorptionsspektrum vgl. HENRI, *C. r.* **177**, 1039. Dielektr.-Konst. bei 15° und 760 mm: 1,0030 (CORDONNIER, GUINCHANT, *C. r.* **185**, 1449); bei verschiedenen Temperaturen und Drucken: ZAHN, MILES, *Phys. Rev.* [2] **32**, 498; *C.* **1928** II, 2527. Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$: 0,650 (Z., M.). — Zerfällt unter Atmosphärendruck bei 950° zu 19%, bei 400° zu 39% in Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff, bei 950° zu 64%, bei 400° zu 0,5% in Kohlenoxyd und Schwefel; der Rest bleibt unverändert (ST., SI., P.; vgl. BASF, D. R. P. 413718; *C.* **1925** II, 595; RASS., HOFF.). Beeinflussung des Zerfalls durch Katalysatoren: ST., SI., P. Einfluß auf die Fortpflanzung der Schwefelkohlenstoffflamme in Luft in Glasröhren: WHITE, *Soc.* **1927**, 800. Liefert mit Dimethylketen bei Gegenwart von wenig Trimethylamin bei —80° in Stickstoffatmosphäre die Verbindung $(C_{22}H_{30}O_7S_2)_x$ (s. u.) (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* **8**, 321).

Verbindung $(C_{22}H_{30}O_7S_2)_x$. Kryoskopisch in Benzol bestimmtes Mol.-Gew.: ca. 4700. — *B.* Aus Dimethylketen und Kohlenoxysulfid bei Zusatz von wenig Trimethylamin bei —80° in Stickstoffatmosphäre, am besten in Gegenwart eines Lösungsmittels (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* **8**, 321). — Amorphes Pulver (aus Aceton + Alkohol). Sintert bei ca. 90° und zersetzt sich bei ca. 110°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Alkohol und Petroläther. — Zersetzt sich beim Erhitzen teilweise. Gibt beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge Dimethylmalonsäure und schwefelhaltige Produkte.

Thiokohlensäure-O.O-dimethylester, O.O-Dimethyl-thiocarbonat $C_3H_6O_2S = CS(O \cdot CH_3)_2$ (E I 62). Die Oxydation an der Luft wird durch Spuren von Essigsäure gefördert (DELÉPINE, *Bl.* [4] **31**, 781).

Thiokohlensäure-O-äthylester, O-Äthyl-thiocarbonat $C_3H_6O_2S = C_2H_5 \cdot O \cdot COSH$ (H 132; E I 62). *B.* Das Kaliumsalz bildet sich neben anderen Produkten aus Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-phenacylester oder Trithiokohlensäure-diphenacylester durch Behandlung mit eiskalter alkoholischer Kalilauge (GROTH, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 1, S. 15, 17; *C.* **1924** I, 1036). Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Dicarbäthoxysulfid oder Dicarbäthoxy-polysulfide (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 492). — Ammoniumsalz. Sehr unbeständig. Gibt mit Bleiacetat-Lösung einen farblosen Niederschlag, der bald schwarz wird (Tw.). — $KC_3H_5O_2S$ („Benders Salz"). Liefert mit Schwefeldichlorid in Äther oder wenig Wasser Dicarbäthoxytrisulfid, mit Dischwefeldichlorid Dicarbäthoxytetrasulfid (Tw.).

Thiokohlensäure-O-methylester-O-äthylester, O-Methyl-O-äthyl-thiocarbonat $C_4H_8O_2S = CH_3 \cdot O \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (E I 62). Oxydiert sich an der Luft unter Rauchentwicklung, besonders in Gegenwart von Essigsäure oder Ammoniak (DELÉPINE, *Bl.* [4] **31**, 764 Anm., 766, 781).

Thiokohlensäure-O.O-diäthylester, O.O-Diäthyl-thiocarbonat $C_5H_{10}O_2S$ = $CS(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 133; E I 62). Oxydiert sich an der Luft unter Rauchentwicklung, besonders in Gegenwart von Essigsäure (DELÉPINE, *Bl.* [4] 31, 766, 781).

Thiokohlensäure-O.S-diäthylester, O.S-Diäthyl-thiocarbonat $C_5H_{10}O_2S$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$ (H 133; E I 62). *B.* Aus Magnesiumbromid-äthylmercaptid und Chlorameisensäureäthylester in Äther (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* 119, 1195). — Kp: 153—155° (korr.). — Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid Triphenylcarbinol.

Thiodiameisensäure-diäthylester, Dicarbäthoxysulfid, „Äthylformiatsulfid" $C_6H_{10}O_4S$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot CO)_2S$ (H 133). *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Magnesiumbromidhydrosulfid in Äther (MINGOIA, *G.* 55, 719). — Kp: 180° (Zers.) (M.). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (TWISS, *Am. Soc.* 49, 492). — Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Bildung von Kohlensäurediäthylester und Kohlenoxysulfid (TW.). Mit alkoh. Ammoniak erhält man Urethan und Ammonium-O-äthyl-thiocarbonat (TW.).

Dicarbäthoxydisulfid, „Äthylformiatdisulfid" $C_6H_{10}O_4S_2$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot CO)_2S_2$ (H 133). *B.* Bei der langsamen Selbstzersetzung von Dicarbäthoxytrisulfid oder -tetrasulfid (TWISS, *Am. Soc.* 49, 492). — Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Kohlensäurediäthylester, Kohlenoxysulfid und Schwefel. Mit alkoh. Ammoniak erhält man Urethan und Ammonium-O-äthyl-thiocarbonat; die von DEBUS (*A.* 82, 255) beobachtete Bildung von Allophansäureester bei der Einw. von Ammoniak auf Dicarbäthoxydisulfid konnte nicht bestätigt werden (TW.).

Dicarbäthoxytrisulfid, „Äthylformiattrisulfid" $C_6H_{10}O_4S_3$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot CO)_2S_3$. *B.* Aus Kalium-O-äthyl-thiocarbonat und Schwefeldichlorid in Äther oder wenig Wasser (TWISS, *Am. Soc.* 49, 492). — Nicht destillierbares Öl. Zersetzt sich bei 120—125°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich allmählich unter Bildung des Disulfids; beim Erhitzen erhält man Kohlensäurediäthylester, Kohlenoxysulfid und Schwefel. Liefert bei Einw. von alkoh. Ammoniak Urethan und Ammonium-O-äthyl-thiocarbonat.

Dicarbäthoxytetrasulfid, „Äthylformiattetrasulfid" $C_6H_{10}O_4S_4$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot CO)_2S_4$. *B.* Aus Kalium-O-äthyl-thiocarbonat und Dischwefeldichlorid in Äther oder wenig Wasser (TWISS, *Am. Soc.* 49, 492). — Nicht destillierbares Öl. Zersetzt sich bei 120—125°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich allmählich unter Bildung des Disulfids; beim Erhitzen erhält man Kohlensäurediäthylester, Kohlenoxysulfid und Schwefel. Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak Urethan und Ammonium-O-äthyl-thiocarbonat.

Thiokohlensäure-O-methylester-chlorid, Chlorthioameisensäure-O-methylester C_2H_3OClS = $CH_3\cdot O\cdot CSCl$ (E I 62). Die Oxydation an der Luft wird durch Spuren von Essigsäure gefördert (DELÉPINE, *Bl.* [4] 31, 781).

Thiokohlensäure-S-methylester-chlorid, Chlorthioameisensäure-S-methylester C_2H_3OClS = $CH_3\cdot S\cdot COCl$. *B.* Aus Phosgen und Methylmercaptan in Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid bei —18° bis —20° (ARNDT, MILDE, ECKERT, *B.* 56, 1983). — Leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem, heftig zu Tränen reizendem Geruch. Kp: 110° (A., M., E.). Beständig gegen Wasser (A., M., E.). Gibt mit Hydrazinhydrat Hydrazin-N.N'-bis-[monothiocarbonsaure-S-methylester] (S. 133) (A., M., E.). Liefert mit 2 Mol Thiosemicarbazid in heißem Wasser Thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester (A., M., TSCHENSCHER, *B.* 55, 348).

Thiokohlensäure-O-äthylester-chlorid, Chlorthioameisensäure-O-äthylester C_3H_5OClS = $C_2H_5\cdot O\cdot CSCl$ (H 134; E I 63). *B.* Zur Bildung aus Thiophosgen und Alkohol vgl. AUTENRIETH, HEFNER, *B.* 58, 2153. Aus Thiophosgen und Natriumäthylat in Alkohol + Chloroform unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (RIVIER, SCHALCH, *Helv.* 6, 612; R., RICHARD, *Helv.* 8, 496). — Kp: 126—127° (R., SCH.). — Zerfällt bei Einw. von kaltem Dimethylanilin unter Lichtausschluß in Äthylchlorid und Kohlenoxysulfid; daneben entsteht durch Feuchtigkeit wenig Thiokohlensäure-O.O-diäthylester (R., R.). Liefert mit Thiobenzanilid in Gegenwart von Natriumäthylat in Benzol oder Chloroform N-Thiobenzoyl-thiocarbanilsäure-O-äthylester (R., SCH.).

Thiokohlensäure-S-äthylester-chlorid, Chlorthioameisensäure-S-äthylester C_3H_5OClS = $C_2H_5\cdot S\cdot COCl$ (H 134). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylanilin auf 140° Äthyl-[4-methylamino-phenyl]-sulfid, Methylchlorid und Kohlenoxyd (RIVIER, RICHARD, *Helv.* 8, 498).

Thiokohlensäuredichlorid, Thiocarbonylchlorid, Thiophosgen $CSCl_2$ (H 134; E I 63). *B.* und *Darst.* Zur Darstellung durch Reduktion von Perchlormethylmercaptan mit Zinn oder Zinn(II)-chlorid und Salzsäure vgl. FRANKLAND, Mitarb., *J. Soc. chem. Ind.* 39, 314 T; *C.* 1921 I, 937; AUTENRIETH, HEFNER, *B.* 58, 2152; GUGLIALMELLI, Mitarb.,

An. Asoc. quím. arg. **15**, 343; *C.* **1928** II, 986; DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 82 T; *C.* **1926** I, 3139. Weitere Bildungen aus Perchlormethylmercaptan durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure: HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **43**, 594; Eisenfeilicht und verd. Essigsäure: FR., Mitarb.; vgl. DE FAZI, *G.* **53**, 176; Kupferpulver oder Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Holzkohle und Bimsstein: FR., Mitarb. Zur Bildung aus Tetrachlorkohlenstoff und Schwefel im Rohr vgl. DE F., *G.* **54**, 252. — Kp: 73—73,5° (AU., H.), 74—75° (DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1791). Ultrarotabsorptionsspektrum: MÁRTON, *Ph. Ch.* **117**, 108. — Geht im Gegensatz zu den Angaben von RATHKE (*A.* **167**, 205; *B.* **21**, 2539) im Sonnenlicht in 2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dithia-cyclobutan $Cl_2C<^{S}_{S}>CCl_2$ (dimeres Thiophosgen; Syst. Nr. 2668) über (SCHÖNBERG, STEPHENSON, *B.* **66** [1933], 567; DEL., LABRO, LANGE, *Bl.* [5] **2** [1935], 1969). Wird bei monatelanger Einw. von Eisen bei 37° in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff übergeführt (DEL., G.). Bei der Oxydation an der Luft bzw. in Sauerstoff entsteht Phosgen; die Oxydation wird durch Spuren von Essigsäure gefördert, durch Äther unter verschiedenen Bedingungen teils gehemmt, teils bis zu explosionsartiger Heftigkeit gesteigert (DEL., *Bl.* [4] **31**, 775, 781, 782). Ist gegen heißes Wasser und kalte verdünnte Alkalien ziemlich beständig (AU., H.). Gibt mit Methylmercaptan in Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid bei —18° bis —20° Chlordithioameisensäure-methylester (ARNDT, MILDE, ECKERT, *B.* **56**, 1984). Liefert mit Brenzcatechin in Soda-Lösung Brenzcatechin-thiocarbonat $C_6H_4<^{O}_{O}>CS$ (Syst. Nr. 2742) (AU., H.). Liefert mit Diphenyl-diazomethan in Petroläther unter Kühlung β.β-Dichlor-α.α-diphenyl-äthylensulfid (STAUDINGER, SIEGWART, *Helv.* **3**, 846). Reagiert analog mit Diphenylen-diazomethan; mit Phenyl-benzoyl-diazomethan in absol. Äther unter Kühlung entsteht 3.3-Dichlor-4.5-diphenyl-1.2-oxthiol (s. nebenstehende Formel) (ST., S.). Gibt mit Anilin in Äther Thiocarbanilsäure-chlorid (DYSON, GEORGE, *Soc.* **125**, 1704). Liefert beim Schütteln mit o-Phenylen-diamin in Wasser Benzimidazolthion (AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2155; vgl. BILLETER, STEINER, *B.* **20** [1887], 231; GUCCI, *G.* **23** I [1893], 295). — Zur Verwendung als Kampfstoff vgl. die im Artikel Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur. Bestimmung durch Umsetzen mit Anilin und Titration des Anilinhydrochlorids: DEL., G.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{-}CCl_2 \\ \quad\;\; \| \quad\;\; > S \\ C_6H_5\cdot C{-}O \end{array}$$

Methyl-trichlormethyl-sulfiddichlorid, **α.α.α-Trichlor-dimethylsulfiddichlorid** $C_2H_3Cl_5S = CCl_3\cdot SCl_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Chlorierung von Dimethylsulfid, neben anderen Produkten (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 416603; *C.* **1925** II, 1796; *Frdl.* **15**, 81). — Ähnlich wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 194°. D^{20}: 1,642.

Bis-trichlormethyl-trisulfid, **Hexachlor-dimethyltrisulfid** $C_2Cl_6S_3 = (CCl_3)_2S_3$ (H 135) *B.* Neben Tetrachlorkohlenstoff bei monatelanger Einw. von Eisen auf ein Gemisch von Perchlormethylmercaptan und Schwefelkohlenstoff (DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1788). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57,5°. — Zersetzt sich beim Erwärmen auf 100° in Gegenwart von Eisen unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Dischwefeldichlorid.

Trichlormethylschwefelchlorid, **Perchlormethylmercaptan**, **Thiocarbonyltetrachlorid** $CCl_4S = CCl_3\cdot SCl$ (H 135; E I 63). Zur Konstitution vgl. BRISCOE, PEEL, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 1049. — *B.* und *Darst.* Zur Darstellung durch Einleiten von Chlor in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Jod vgl. FRANKLAND, CHALLENGER, WEBSTER, *J. Soc. chem. Ind.* **39**, 257 T; *C.* **1920** III, 792; DYSON, HUNTER, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 81 T; *C.* **1926** I, 3139; DY., GEORGE, *Soc.* **125**, 1703; AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2152; HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **43**, 592. Entsteht neben anderen Produkten bei der Chlorierung von Dimethylsulfid (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 416603; *C.* **1925** II, 1796; *Frdl.* **15**, 81) oder von Selenschwefelkohlenstoff in wäßr. Suspension (BR., P., RO.). — Der Dampf wirkt tränenerregend und ist giftig (H., R.). Kp: 147—149° (BR., P., RO.), 149° (geringe Zersetzung) (H., R.; DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1787); Kp_{50}: 73° (H., R.). Läßt sich mit Dampf unter geringer Zersetzung destillieren (H., R.). D_4^{0}: 1,6996, D_4^{20}: 1,6923 (BR., P., RO.); D^0: 1,72 (DEL., G.). Oberflächenspannung bei 20°: 35,02 dyn/cm (BR., P., RO.). Parachor: BR., P., RO.

Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure anscheinend Methan (HELFRICH, REID, *Am. Soc.* **43**, 594), bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure oder verd. Essigsäure Thiophosgen und Tetrachlorkohlenstoff, beim Erhitzen mit Eisenspänen oder Zinkfluorid nur Tetrachlorkohlenstoff (H., R.; DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1787; FRANKLAND, Mitarb., *J. Soc. chem. Ind.* **39**, 314 T; *C.* **1921** I, 937; vgl. DE FAZI, *G.* **53**, 176). Natriumarsenit wird durch Perchlormethylmercaptan in alkal. Lösung in Natriumarseniat und Natriumsulfoarsenit, Natriumstannit in die entsprechenden Zinnverbindungen übergeführt (GUTMANN, *Fr.* **71**, 43). Liefert mit Benzol unter der Einw. von Aluminiumchlorid Thiobenzophenon (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **52** [1919], 418). Gibt bei monatelanger Einw. auf Schwefel-

kohlenstoff in Gegenwart von Eisen Hexachlor-dimethyltrisulfid und Tetrachlorkohlenstoff (DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1788). — Zur Verwendung als Kampfstoff vgl. die im Artikel Phosgen (S. 12) zitierte Buchliteratur.

Bis-tribrommethyl-trisulfid, Hexabrom-dimethyltrisulfid $C_2Br_6S_3 = (CBr_3)_2S_3$ (H 136). Konnte nach den Angaben von v. BARTAL (*B.* **38**, 3070) nicht erhalten werden (BRISCOE, PEEL, ROWLANDS, *Soc.* **1929**, 1766).

Verbindung $C_9Br_4S_4$ (H 136). Konnte nach den Angaben von v. BARTAL (*B.* **38**, 3068) nicht erhalten werden (BRISCOE, PEEL, ROWLANDS, *Soc.* **1929**, 1766).

Tribrommethylschwefelbromid, Perbrommethylmercaptan, Thiocarbonyltetrabromid $CBr_4S = CBr_3\cdot SBr$. *B.* Bei 2-tägiger Einw. von 4 Mol Brom auf eine wäßr. Suspension von Selenschwefelkohlenstoff (BRISCOE, PEEL, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 1049). — Rote, stark nach gelbem Phosphor riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation auch im Vakuum unter Bromabspaltung. D_4^{20}: 3,0240. Oberflächenspannung bei 20°: 47,74 dyn/cm. Parachor: B., P., R.

Thiocarbamidsäure-O-methylester $C_2H_5ONS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$ (H 137). Liefert beim Erwärmen mit Chloraceton 2-Oxy-4-methyl-thiazol; bei Ausführung der Reaktion in Gegenwart von Kaliumacetat erhält man 2-Methoxy-4-methyl-thiazol (HANTZSCH, *B.* **60**, 2542).

Thiocarbamidsäure-O-äthylester, „Xanthogenamid" $C_3H_7ONS = H_2N\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 137; E I 63). *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Bis-[äthoxy-thioformyl]-trisulfid oder -tetrasulfid (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 493). Beim Einleiten von Ammoniak in eine aus Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge hergestellte Lösung von Kaliumäthylxanthogenat (ROY, RÂY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 342; *C.* **1928** I, 490). — Zersetzt sich bei der Einw. von konz. Ammoniak unter Bildung von Ammoniumrhodanid (Tw.). Gibt bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd (HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1837 Anm.) oder von salpetriger Säure oder Kupfer(II)-chlorid (DEBUS, *A.* **82** [1852], 277) 3.5-Diäthoxy-1.2.4-thiodiazol $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O\cdot C\text{——}N\\ \quad\quad\quad\;\; N\cdot S\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5\end{array}$ (Syst. Nr. 4525) (H **3**, 138 als Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2S$ beschrieben) (H., *Svensk kem. Tidskr.* **41**, 256; *C.* **1930** I, 1926; DUBSKÝ, TRTÍLEK, *Chem. Obzor* **8**, 1; *C.* **1933** I, 2089). Liefert mit Chloraceton 2-Oxy-4-methyl-thiazol neben dimolekularem 2-Oxy-4-methyl-thiazol (HANTZSCH, *B.* **61**, 1780 Anm.); bei Ausführung der Reaktion in Gegenwart von Kaliumacetat erhält man 2-Äthoxy-4-methyl-thiazol (H., *B.* **60**, 2542); dagegen entsteht mit Bromacetophenon in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels oder von Kaliumacetat stets 2-Oxy-4-phenyl-thiazol (HUBACHER, *A.* **259** [1890], 249). Liefert mit Anilin bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd in siedendem Xylol N.N'-Diphenylthioharnstoff (ROY, RÂY). [TREWENDT]

Thiocyansäure, Rhodanwasserstoff, Rhodanwasserstoffsäure $CHNS = HS\cdot C{:}N$ (H 140; E I 64). Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **58**, 622; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I [Leipzig 1940], S. 225; vgl. a. PERSCHKE, *B.* **62**, 3054.

Vorkommen und Bildung.

Ist in Cruciferen nachweisbar (DEZANI, *Staz. sperim. agrar. ital.* **53**, 448; *C.* **1921** I, 814). Rhodanwasserstoffgehalt von Kuhmilch unter normalen Verhältnissen: BLEYER, KALLMANN, *Bio. Z.* **155**, 77. Zusammenstellungen über den Rhodanidgehalt des menschlichen Speichels finden sich bei REISSNER, *Ergebn. Zahnheilk.* **6** [1922], 299, 325; LICKINT, *Z. klin. Med.* **100**, 543; *C.* **1924** II, 1701; über den vermehrten Rhodanidgehalt des Speichels von Rauchern (KRÜGER, *Z. Biol.* **37** [1899], 17, 18, 23) vgl. noch LI., *Z. klin. Med.* **100**, 556; DANCKWORTT, PFAU, *Ar.* **1924**, 446. Im kranken Organismus ist der Rhodanidgehalt des Speichels herabgesetzt (R.). Der normale Rhodanidgehalt des menschlichen Blutserums steigt bei Rauchern auf etwa das dreifache an (SCHREIBER, *Bio. Z.* **163**, 241; BLUM, *Z. klin. Med.* **107**, 66; *C.* **1928** I, 1200). Rhodanidgehalt von Liquor cerebrospinalis und pathologischen Körperflüssigkeiten: BL., *Z. klin. Med.* **107**, 69. — Rhodanwasserstoff entsteht in faulenden organischen Medien (Kadavern usw.) sowohl bei der normalen Verwesung wie bei Zusatz von Blausäure (SENSI, REVELLO, *Ann. Chim. applic.* **16**, 206, 268, 275; *C.* **1926** II, 1545, 1884).

Zum Auftreten von Ammoniumrhodanid im Gaswasser, das bei der trocknen Destillation der Steinkohlen entsteht, vgl. W. GLUUD, Handbuch der Kokerei, Bd. I [Halle 1927], S. 86; Bd. II [1928], S. 66. Kaliumrhodanid findet sich in geringer Menge in Melasseschlempekohlen (CHARATZ, *Ch. Z.* **51**, 251; *C.* **1927** I, 3230).

Rhodanide entstehen beim Eindampfen einer Lösung von Ammoniumcyanid und Schwefel in Chloroform (ELLIS, GIBBINS, *Am. Soc.* **45**, 1728), bei der Einw. einer Lösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak auf Cyanide (BERGSTROM, *Am. Soc.* **48**, 2322), beim Behandeln von Kaliumcyanid-Lösung mit Kaliumtetrasulfid (BE., *Am. Soc.* **48**, 2326) oder Kupfer(II)-sulfid (GUTMANN, *B.* **56**, 2366) und bei der Umsetzung von Kupfer(I)-cyaniden mit Kupfer(II)-sulfid in Gegenwart von Ammoniak (Ges. für Kohlentechnik, D. R. P. 358022; *Bräuer-D'Ans* **2**, 1148). In verdünnter (ca. 0,1 n), neutraler oder alkalischer wäßriger Lösung reagiert Kaliumcyanid mit Natriumtetrathionat bei Zimmertemperatur quantitativ nach $S_4O_6'' + 3CN' + 2H_2O \rightarrow CNS' + H_2SO_4 + S_2O_3'' + 2HCN$ (KURTENACKER, FRITSCH, *Z. anorg. Ch.* **117**, 205, 262). In konzentrierteren, etwa normalen Lösungen verläuft in Gegenwart von überschüssigem Kaliumcyanid die Reaktion quantitativ nach: $Na_2S_4O_6 + 2KCN + 2NaOH \rightarrow 2KSCN + Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + H_2O$, wenn man in Anwesenheit überschüssigen Alkalis eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt (KU., FR., *Z. anorg. Ch.* **117**, 204; vgl. GUTMANN, *B.* **39** [1906], 510; MACKENZIE, MARSHALL, *Soc.* **93** [1908], 1729). Natriumrhodanid bildet sich neben anderen Produkten beim Behandeln von Dicyansulfid in Schwefelkohlenstoff mit Natriumarsenit in Wasser (GUTMANN, *B.* **54**, 1413). Rhodanwasserstoff entsteht aus Rhodan bei der Einw. von Wasser, neben anderen Produkten (SÖDERBÄCK, *A.* **419** [1919], 242, 293; vgl. LECHER, WITTWER, SPEER, *B.* **56**, 1109; KAUFMANN, *Ar.* **1925**, 700), als Ammoniumsalz bei der Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther (WILCOXON, MCKINNEY, BROWNE, *Am. Soc.* **47**, 1920), in quantitativer Ausbeute beim Behandeln von Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser (K., GAERTNER, *B.* **57**, 932); bei der Einw. von Natriumthiosulfat-Lösung auf Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich quantitativ Natriumrhodanid (K., GAE., *B.* **57**, 931). Zur Bildung von Ammoniumrhodanid aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniumcarbonat vgl. GILFILLAN, *Am. Soc.* **42**, 2074. Natriumrhodanid entsteht aus Schwefelkohlenstoff und Natriumazid in siedendem Alkohol (STOLLÉ, *B.* **55**, 1296). Ammoniumrhodanid bildet sich beim Erhitzen von Methylxanthogensäure-methylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr (B. FETKENHEUER, H. FETKENHEUER, LECUS, *B.* **60**, 2532), bei der Zersetzung des Ammoniumsalzes der Azidodithioameisensäure bei etwa 110° (AUDRIETH, SMITH, BROWNE, *Am. Soc.* **49**, 2130), bei der Reaktion von Azidokohlenstoffdisulfid (S. 160) mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther (W., McK., B., *Am. Soc.* **47**, 1918) sowie bei der Einw. von Hydroxylamin auf Persulfocyansäure (Syst. Nr. 4560) (FROMM, *A.* **447**, 289).

Darstellung.

Ammoniumrhodanid läßt sich technisch aus Kokereigas durch Waschen des Blausäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthaltenden Gases mit wäßr. Schwefel-Suspension gewinnen (GLUUD, KLEMPT, *Z. ang. Ch.* **40**, 660; W. GLUUD, Handbuch der Kokerei, Bd. II [Halle 1928], S. 76). Zur Gewinnung von Calciumrhodanid durch Aufschluß ausgebrauchter Gasreinigungsmasse mit Kalk besonders bei höherer Temperatur vgl. GRUBE, DULK, *Z. ang. Ch.* **33**, 141. Über Darstellung von Ammoniumrhodanid aus Gasreinigungsmasse im Laboratorium vgl. ESCALES, KOEPKE, *J. pr.* [2] **87** [1913], 272. — Zur Darstellung einer wäßrigen Lösung von Rhodanwasserstoff erwärmt man eine Lösung von Ammoniumdisulfat in verd. Schwefelsäure auf 60° und destilliert bei 20—30 mm Druck unter gleichzeitigem tropfenweisem Zusatz äquimolekularer Mengen von Ammoniumrhodanid und verd. Schwefelsäure; man erhält eine 18—20%ige Rhodanwasserstoffsäure in einer Ausbeute von 96—100% der Theorie (GLUUD, KELLER, KLEMPT, *B.* **59**, 1384). Über die Herstellung ätherischer Lösungen von Rhodanwasserstoff vgl. KAUFMANN, KÖGLER, *B.* **58**, 1554; LECHER, GRAF, *B.* **59**, 2602.

Physikalische Eigenschaften; chemisches Verhalten.

Die Lösung von Rhodanwasserstoff in Äther ist inaktiv gegen Indikatoren (HANTZSCH, *Z. El. Ch.* **29**, 232). Adsorption von Rhodanwasserstoff an Zuckerkohle in Gegenwart und Abwesenheit von Essigsäure und Kaliumrhodanid in Wasser: KOLTHOFF, *R.* **46**, 557, 559, 561. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Rhodanwasserstoff in Wasser und Äther und von Kaliumrhodanid in Wasser: H., *B.* **58**, 622.

Eine 5%ige wäßrige Lösung ist noch nach 26 Tagen unverändert; 6%ige und stärkere Lösungen zersetzen sich im verschlossenen Gefäß teilweise innerhalb weniger Tage (GLUUD, KELLER, KLEMPT, *B.* **59**, 1386). Die in wäßr. Lösungen von Ammoniumrhodanid oder Kaliumrhodanid bei Belichtung, besonders mit ultravioletten Strahlen, auftretende Rotfärbung (HOLMES, *Soc.* **1926**, 1692; WERNER, BAILEY, *Soc.* **1926**, 2970; BHATNAGAR, DUNNICLIFF, ALI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 229; *C.* **1927** II, 2154) ist auf Spuren von Eisen(II)-salzen zurückzuführen, die photochemisch oxydiert werden (GANASSINI, *Boll. chim.-farm.* **58**, 457; *C.* **1920** I, 703; KAHANE, *Bl.* [4] **41**, 1403; MONTIGNIE, *Bl.* [4] **43**, 106; PATTEN, SMITH, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 221; *C.* **1929** II, 529). Die Rotfärbung der Lösungen

von Alkalirhodaniden bei der Einw. von Säuren oder Oxydationsmitteln (WE., BAI.; BAI., *Soc.* **1927**, 2066; BH., D., A.) rührt ebenfalls von der Anwesenheit von Eisen her (KA.; MO., *Bl.* [4] **43**, 108). Phototropie des Reaktionsprodukts, das sich bei der Einw. von Ammoniumrhodanid auf eine gesättigte Lösung von Quecksilber(II)-salzen in Essigsäure bei Gegenwart von Thioharnstoff und Oxydationsmitteln wie Chlorwasser, Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat bildet: VENKATARAMAIAH, RAO, *J. Sci. Assoc. Vizianagaram* **1**, 42; *C.* **1924** II, 824. — Gesättigte wäßrige Lösungen von Ammoniumrhodanid sowie methylalkoholische Lösungen von Ammonium- oder Kaliumrhodanid geben bei der Elektrolyse Rhodan (KERSTEIN, HOFFMANN, *B.* **57**, 491). Elektrolyse von Kaliumrhodanid in flüssigem Schwefeldioxyd: CADY, TAFT, *J. phys. Chem.* **29**, 1079; von Natrium- und Kaliumrhodanid in wasserfreiem Pyridin: R. MÜLLER, Mitarb., *M.* **43**, 432, 435. — Über die beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid und Quecksilber(II)-rhodanid auftretenden Produkte s. S. 112, 115.

Oxydation von Rhodanwasserstoff bzw. Rhodaniden zu Schwefelsäure und Blausäure (H 144), erfolgt auch beim Erhitzen der wäßr. Lösung von Natriumrhodanid mit Natriumchlorit (LEVI, *R. A. L.* [5] **31** I, 373). Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff durch Jodsäure entstehen Schwefelsäure, Kohlendioxyd und andere Produkte (TARUGI, *Ann. chim. applic.* **16**, 290; *C.* **1926** II, 2418; vgl. BICSKEI, *Z. anorg. Ch.* **151**, 127; vgl. a. H 144, Zeile 17 v. u.). Zur Bildung von Rhodan bei der Behandlung von Rhodanwasserstoff in saurer Lösung mit Bromwasser vgl. BJERRUM, KIRSCHNER, *Danske Vid. Selsk. Skr.* [8] **5** [1918], 60; *C.* **1920** I, 415; zur Bildung von Rhodan bei der Umsetzung von Rhodanwasserstoff mit Jod vgl. KAUFMANN, *Ar.* **1925**, 705; vgl. a. LANG, *Z. anorg. Ch.* **120**, 184. Rhodan entsteht ferner bei der Behandlung von Rhodanwasserstoff mit Chlor oder Brom in Tetrachlorkohlenstoff in einer Kältemischung (KAU., *Ar.* **1925**, 706), bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff mit Chromschwefelsäure (WAGNER, *Z. anorg. Ch.* **168**, 287) sowie mit Mangan(IV)-oxyd oder Blei(IV)-oxyd in Tetrachlorkohlenstoff oder besser mit Blei(IV)-acetat in Eisessig oder Chloroform (KAU., KÖGLER, *B.* **58**, 1554). Das H **3**, 143 aufgeführte „Pseudoschwefelcyan" ist nach KAUFMANN (*Ar.* **1925**, 705) wahrscheinlich als polymeres Rhodan (S. 127) anzusprehen. — Die Reduktion von Kaliumrhodanid durch Erhitzen mit Chrom(II)-chlorid-Lösung und überschüssiger Natronlauge ergibt Methylamin und Schwefelwasserstoff (TRAUBE, LANGE, *B.* **58**, 2775).

Zur Bromierung von Alkalirhodaniden zu Bromcyan mit Hilfe von Bromwasser vgl. SCHULEK, *Fr.* **62**, 338; LANG, *Fr.* **67**, 2; Bildung von Rhodan aus Rhodanwasserstoff durch Einw. von Bromwasser s. o.. Kaliumrhodanid entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 338). Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf Kaliumrhodanid-Lösung in einer Kältemischung (SÖDERBÄCK, *A.* **419** [1919], 298), von Äthylnitrit auf Rhodanwasserstoff in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei —78° (LECHER, GRAF, *B.* **59**, 2602) oder von Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff auf Silberrhodanid bei —17° (SÖ., *A.* **419**, 302) entsteht Nitrosylrhodanid (S. 128). Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff aus Rhodanwasserstoff-Dampf und Schwefelwasserstoff (H 145) in Gegenwart von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur vgl. GLUUD, KELLER, KLEMPT, *Z. ang. Ch.* **39**, 1071 Anm. 6. Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid auf Bleirhodanid in Äther oder besser in Schwefelkohlenstoff entsteht nach KAUFMANN (*Ar.* **1925**, 687) Schwefeldirhodanid (S. 127); vgl. dagegen LECHER, GOEBEL, *B.* **55**, 1483, 1489. Quecksilber(II)-rhodanid gibt beim Schütteln mit Dischwefeldichlorid in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff Dischwefeldirhodanid (S. 127) (LE., GOE., *B.* **55**, 1489). Mengenverhältnisse an Metallnitriden, Metallsulfiden und anderen Produkten bei der Einw. von Aluminium, Calcium, Magnesium, Aluminiumcarbid und Calciumcarbid auf Kaliumrhodanid bei hoher Temperatur: BIESALSKI, VAN ECK, *Z. anorg. Ch.* **156**, 231.

Geschwindigkeit der Reaktionen verschieden konzentrierter Lösungen von Kaliumrhodanid in 95%igem Alkohol mit Chlor- und Bromderivaten des Methans und Äthans bei 80° bzw. 90°: PETRENKO-KRITSCHENKO, OPOTZKI, *B.* **59**, 2134; Ж. **59**, 305. Bariumrhodanid liefert beim Aufbewahren mit Chloraceton in Alkohol Rhodanaceton (HANTZSCH, *B.* **60**, 2541; **61**, 1784). Über die bei Einw. von Nitroprussidnatrium auf Rhodanide in alkal. Lösuhg erhaltenen farbigen Verbindungen vgl. TARUGI, *Ann. Chim. applic.* **16**, 407; **17**, 519; *C.* **1927** I, 1430; **1928** I, 675; vgl. a. CAMBI, *Ann. Chim. applic.* **17**, 55; *C.* **1927** II, 681. Geschwindigkeit der Umsetzung von Ammonium-, Natrium-, Kalium- und Bariumrhodanid mit Jodessigsäure und ihren Salzen in Wasser bei 25°, auch in Gegenwart der entsprechenden Chloride: HOLMBERG, *Ph. Ch.* **97**, 142. Beim Kochen von Kaliumrhodanid mit salzsaurem Thiocarbohydrazid in Wasser entsteht Thiocarbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-amid (S. 138) neben anderen Produkten (GUHA, DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 145; *C.* **1925** I, 1999). Kaliumrhodanid gibt mit p-Toluolsulfonsäure-allylester in siedendem Wasser Allylsenföl (RODIONOW, *Bl.* [4] **45**, 115). Beim Erwärmen von Kupfer- oder Silberrhodanid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure oder Salpetersäure wird Diphenyl erhalten (GILMAN, KIRBY, *R.* **48**, 157).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Aktivierende Wirkung von Natriumrhodanid auf Pankreasamylase: SHERMAN, CALDWELL, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 2536, 2538; von Kaliumrhodanid auf Speichelamylase: BITTORF, v. FALKENHAUSEN, *Ar. Pth.* **115**, 10; *C.* **1926** II, 1765; JOHNSON, WORMALL, *Pr. Leeds phil. lit. Soc.* **1**, 318; *C.* **1928** II, 2476; auf Amylasen anderer tierischer Organe: B., v. F., *Ar. Pth.* **115**, 16; auf pflanzliche Amylasen: J., W., *Pr. Leeds phil. lit. Soc.* **1**, 322. Einfluß wäßr. Lösungen von Natriumrhodanid auf Spaltung und Aufbau von Lactacidogen im frisch gewonnenen Muskelbrei: EMBDEN, LEHNARTZ, *H.* **134**, 250. Wirkung von Rhodaniden auf die Zellen der gärenden Hefe: BOAS, *Bio. Z.* **176**, 354. In Mischkulturen von Pilzen und Bakterien hemmen verhältnismäßig geringe Mengen von Rhodaniden die Entwicklung von Bakterien, ohne dabei das Pilzwachstum zu gefährden (B., *Bio. Z.* **176**, 396); weiteres über dieses, die Stämme der Pilze und Bakterien trennende Verhalten des Rhodan-Ions s. bei FR. BOAS, Das phyletische Anionenphänomen [Jena 1927], S. 6; Dynamische Botanik [München und Berlin 1937], S. 127. — Eine kurze Übersicht über die physiologische Wirkung der Rhodanide gibt KAUFMANN, *Ar.* **1925**, 682—685; vgl. a. H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [1933], S. 332, 484. Abwanderung von Natriumrhodanid aus dem Blutkreislauf in den Liquor cerebrospinalis: STERN, *Schweiz. Arch. Neurol. Psychiat.* **8**, 222; *C.* **1922** I, 384; WITTGENSTEIN, KREBS, *Z. exp. Med.* **49**, 579; *C.* **1926** I, 3406; in die Nervensubstanz: ST. Wirkung von Natriumrhodanid auf Magensekretion, weiße Blutkörperchen, Blutdruck und Herztätigkeit: TAKÁCS, *Z. exp. Med.* **50**, 432, 440; *C.* **1926** II, 1662. Zur therapeutischen Verwendbarkeit von Rhodaniden bei Ozaena vgl. WEISS, *Klin. Wschr.* **2** [1923], 723.

Treibende Wirkung von Alkalirhodaniden auf die Kartoffelkeimung: v. VELSEN, *J. Landw.* **76**, 47; *C.* **1928** I, 2647; DENNY, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 240 T; *C.* **1928** II, 1578. Einfluß von Natriumrhodanid auf die Bildung von Melanin in den Blättern von Vicia faba: BOAS, MERKENSCHLAGER, *Bio. Z.* **155**, 223.

Verwendung; Analytisches.

Die industrielle Bedeutung der Rhodanide ist nicht sehr groß; vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 500; Bd. VIII [1931], S. 728; vgl. a. GLUUD, KLEMPT, *Z. ang. Ch.* **40**, 659. Über Anwendung von Goldrhodaniden in photographischen Tonbädern vgl. BJERRUM, KIRSCHNER, *Danske Vid. Selsk. Skr.* [8] **5** [1918], 17. Verwendung von Rhodaniden als Metallputzmittel: KLOPFER, D. R. P. 321684; *C.* **1920** IV, 321. Verwendung wäßriger Lösungen von Calciumrhodanid zur Herstellung von Pergamentpapier: WILLIAMS, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 223 T; *C.* **1922** I, 257.

Literatur über Nachweis und Bestimmung von Rhodanwasserstoff und Rhodaniden: BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. I [Berlin 1931], S. 498; Bd. II [1932], S. 384, 717; Bd. IV [1933], S. 153, 180, 195, 199, 208, 230—234; Ergw. zur 8. Auflage von J. D'ANS, 1. Tl. [Berlin 1939], S. 35, 71; 2. Tl. [1939], S. 105—106; vgl. a. W. D. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, Qualitative Analyse, 15. Aufl. [Leipzig und Wien 1935], S. 325, 477; Bd. II, Quantitative Analyse, 11. Aufl. [Leipzig und Wien 1935], S. 290, 600, 620.

Rhodanwasserstoff gibt mit salpetriger Säure eine rote Färbung (SÖDERBÄCK, *A.* **419** [1919], 298; RHEINBOLDT, *B.* **60**, 185). Zur Blaufärbung von Rhodaniden bei Einw. von Kobaltsalzen vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **29**, 187; SIMON, *Bl. Trav. Pharm. Bordeaux* **65**, 242, 244; *C.* **1928** I, 945. Rhodanide geben beim Behandeln mit der wäßr. Lösung eines Kupfersalzes und etwas Pyridin eine grüne Fällung (SPACU, *Bulet. Cluj* **1**, 290; *C.* **1922** IV, 737; BLEYER, KALLMANN, *Bio. Z.* **155**, 76). Rhodanide katalysieren die für sich allein nicht oder nur unmeßbar langsam verlaufende Umsetzung zwischen Jod und Natriumazid und können an der hierbei auftretenden Stickstoff-Entwicklung erkannt werden (FEIGL, HIRSCH, TAMCHYNA, *Mikroch.* **7**, 11; *C.* **1929** I, 3015). Lösliche Rhodanide lassen sich beispielsweise in Speichel und Harn durch Oxydation mit saurer Kaliumpermanganat-Lösung (MALITZKY, KOSLOWSKY, *Mikroch.* **7**, 98; *C.* **1929** I, 2561; F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. [Leipzig 1935], S. 296) oder mit Wasserstoffperoxyd (DANCKWORTT, PFAU, *Ar.* **1924**, 444) in Cyanide überführen, die nach bekannten Verfahren nachgewiesen werden können. — Neben anorganischen und anderen organischen Säuren sind die Rhodanide nachweisbar durch Fällen mit Silbernitrat und Behandeln des gegebenenfalls auch Silberhalogenid enthaltenden Niederschlages mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak; bei Anwesenheit von Rhodaniden gibt die ammoniakalische Lösung mit Eisen(III)-chlorid die bekannte Rotfärbung (FERNANDES, GATTI, *G.* **53**, 109, 112). Nachweis von Rhodanid neben Calciumeisen(II)-cyanid: PERCIABOSCO, *Ann. chim. applic.* **13**, 346; *C.* **1924** I, 2388; neben Kaliumeisen(II)- und Eisen(III)-cyanid: BANERJEE, *J. indian chem. Soc.* **6**, 259; *C.* **1929** II, 1185; neben Cyanamid und verwandten Verbindungen: BUCHANAN, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 637, 639; *C.* **1923** IV, 315.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung als Silberrhodanid vgl. DICK, *Fr.* **77**, 353, 360. Ausgefälltes Silberrhodanid kann volumetrisch bestimmt werden durch Lösen in überschüssiger Kaliumcyanid-Lösung und Rücktitration mit Silbernitrat (CERNATESCO, *Ann. scient. Univ. Jassy* **11**, 302; *C.* **1923** IV, 633). Bei der Bestimmung von Rhodaniden durch Titrieren mit Silbernitrat-Lösung arbeitet man entweder in Gegenwart von Fluorescein oder Eosin als Indikator (FAJANS, WOLFF, *Z. anorg. Ch.* **137**, 230; KOLTHOFF, VAN BERK, *Fr.* **70**, 371, 393; I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Tl. [Berlin 1928], S. 207, 227) oder man nimmt einen Überschuß an Silbernitrat und titriert diesen mit Rhodanid-Lösung zurück (KO., VAN BE.; KO.). Die Rhodanidtitration mit Silbernitrat unter Benutzung von Kaliumchromat als Indikator gibt keine praktisch brauchbaren Werte (KO., VAN BE., *Fr.* **70**, 370, 392; KO.). Potentiometrische Titration der Rhodanide mit Silbernitrat-Lösung: KO., VAN BE., *Fr.* **70**, 389; ERICH MÜLLER, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 6. Aufl. [Dresden-Leipzig 1942], S. 141. Rhodanide können auch durch Titration mit Quecksilber(II)-nitrat-Lösung in Gegenwart von Nitroprussidnatrium als Indikator bestimmt werden (KÖNIG, *Fr.* **68**, 386; KO., Maßanalyse, 2. Tl., S. 251). Potentiometrische Titration von Rhodaniden mit Quecksilber(II)-salzen: KO., VERZYL, *R.* **42**, 1057; mit Quecksilber(I)-perchlorat: E. MÜLLER, AARFLOT, *R.* **43**, 877. Über die Titration mit Kaliumpermanganat vgl. noch MEURICE, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **2**, 272; *C.* **1920** IV, 665; KO., Maßanalyse, 2. Tl., S. 289. Leitfähigkeitstitration der Rhodanide mit Silbernitrat-Lösung: KO., *Fr.* **61**, 234; mit Quecksilber(II)-salzen: KO., *Fr.* **61**, 337. Verhalten von Rhodaniden bei der Leitfähigkeitstitration mit Bleinitrat: KO., *Fr.* **61**, 371. — Rhodanide lassen sich in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Kaliumjodat oxydieren und nach Zusatz von Kaliumjodid mit Natriumthiosulfat zurücktitrieren (LANG, *Z. anorg. Ch.* **142**, 289). Bei Verwendung von $KH(IO_3)_2$ kann ohne Zusatz von Kaliumjodid mit $KHSO_3$ zurücktitriert werden (SCHWICKER, *Fr.* **77**, 165). Man oxydiert Rhodanide in Natronlauge mit Natriumhypochlorit, versetzt mit Kaliumjodid, säuert mit Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat (BICSKEI, *Z. anorg. Ch.* **160**, 272). Zur jodometrischen Bestimmung kann die von der Gegenwart anderer reduzierender Substanzen weitgehend unabhängige quantitative Bildung von Bromcyan bei Einw. von Brom auf saure Lösungen von Rhodaniden benutzt werden (SCHULEK, *Fr.* **62**, 337; vgl. KURTENACKER, KUBINA, *Fr.* **64**, 443; LANG, *Fr.* **67**, 1; KOLTHOFF, Maßanalyse, 2. Tl., S. 389). Bei der Bestimmung nach THIEL (*B.* **35** [1902], 2766) setzt man der mit überschüssigem Jod vermischten Rhodanid-Lösung zweckmäßig Ammoniumborat zu (SCHWICKER, *Fr.* **77**, 278). Zur jodometrischen Bestimmung der Rhodanide durch Bromid-Bromat in saurer Lösung nach TREADWELL, MAYR (*Z. anorg. Ch.* **92** [1915], 127) vgl. SCHU., *Fr.* **62**, 338; KUR., KUB., *Fr.* **64**, 442. Bei der bromometrischen Bestimmung von Rhodaniden ist überschüssiges Brom anzuwenden (OBERHAUSER, *Z. anorg. Ch.* **144**, 257; vgl. jedoch KUR., KUB., *Fr.* **64**, 444).

Bestimmung von Rhodaniden in Gegenwart von Halogeniden durch Oxydation zu Sulfat und Fällung mit Bariumchlorid: DUBOSC, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **3**, 297; *C.* **1922** II, 112. Bestimmung von Metallchloriden in Gegenwart von Rhodaniden: SPACU, RIPAN, *Bulet. Cluj* **2**, 97; *C.* **1924** II, 2683. Bestimmung der Rhodanide neben Cyaniden: SCHULEK, *Fr.* **62**, 341; **65**, 433; **66**, 169; LANG, *Fr.* **67**, 8; *Z. anorg. Ch.* **142**, 293; neben Cyaniden und Halogeniden: ERICH MÜLLER, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 6. Aufl. [Dresden-Leipzig 1942], S. 130, 141; neben Ferrocyaniden: DUBOSC, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **3** [1921], 298; PERCIABOSCO, *Ann. Chim. applic.* **13**, 346; *C.* **1924** I, 2388; neben Cyaniden und Ferrocyaniden: LANG, *Fr.* **67**, 11; *Z. anorg. Ch.* **142**, 297; neben Cyaniden, Ferrocyaniden und Halogeniden: LANG, *Fr.* **67**, 13; vgl. CHARATZ, *Ch. Z.* **51**, 251; *C.* **1927** I, 3230; neben Rhodan: KERSTEIN, HOFFMANN, *B.* **57**, 495. — Bestimmung von Rhodaniden in Abwässern der Ammoniakfabriken: SHAW, *J. ind. Eng. Chem.* **12**, 676; *C.* **1920** IV, 356. Colorimetrische Bestimmung von Rhodaniden im Speichel: REISSNER, *Ergebn. Zahnheilk.* **6**, 310; *C.* **1922** II, 66. Zur Bestimmung von Rhodaniden im Harn vgl. DEZANI, *Arch. Farmacol. sperim.* **33**, 101; *C.* **1922** IV, 1028. — Anwendung von Ammoniumrhodanid als Indikator bei der Titration von Eisen mit Titan(III)-chlorid: THORNTON, CHAPMAN, *Am. Soc.* **43**, 97; bei der Oxydimetrie mit Eisen(III)-chlorid als Oxydationsmittel: JELLINEK, KÜHN, *Z. anorg. Ch.* **138**, 101. Über Anwendung von Rhodaniden zum Nachweis und zur Bestimmung von Eisen vgl. z. B. WILLSTÄTTER, *B.* **53**, 1152; DURAND, BAILEY, *Bl.* [4] **33**, 654; CLARENS, *Bl.* [4] **33**, 988; KAHANE, *Bl.* [4] **41**, 1405; v. HALBAN, ZIMPELMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 389; FRITZ, *Fr.* **78**, 422; s. a. unter Eisen(III)-rhodanid (S. 119); über Anwendung zum Nachweis und zur Bestimmung anderer Metalle vgl. z. B. FEIGL, STERN, *Fr.* **60**, 29; HAUSER, *Fr.* **60**, 88; HIRSCH, *Ch. Z.* **46**, 390; *C.* **1922** IV, 109; SPACU, *Bulet. Cluj* **1**, 284, 296; *C.* **1922** IV, 737; *Fr.* **67**, 31; SP., DICK, *Fr.* **72**, 291; KOLTHOFF, VERZYL, *R.* **42**, 1057; E. MÜLLER, RUDOLPH, *Fr.* **63**, 102; R. MÜLLER, BENDA, *Z. anorg. Ch.* **134**, 102; IWANOW, *Ж.* **54**, 700; *C.* **1924** I, 887; CUNY, *J. Pharm. Chim.* [7] **30**, 240; *C.* **1924** II, 2603; RIPAN, *Bulet. Cluj* **2**, 211; *C.* **1924** II, 2684; BOOTH, SCHREIBER, *Am. Soc.* **47**, 2627; JÄRVINEN, *Fr.* **66**, 97; KRAUSKOPF, SWARTZ, *Am. Soc.* **48**, 3022; RUPP, K. MÜLLER, *Fr.*

67, 20; Tananajew, Ж. 58, 220; C. 1926 II, 2327; Emmett, Soc. 1927, 2060; Kolthoff, v. d. Meene, Fr. 72, 337; Simon, Bl. Trav. Pharm. Bordeaux 65, 243; C. 1928 I, 945; Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 6. Aufl. [Dresden-Leipzig 1942], S. 142. — Nachweis von Jodat mit Hilfe von Kaliumrhodanid: Bicskei, Z. anorg. Ch. 151, 127. — Tabelle zur Reduktion des Volumens von 0,1 n-Ammoniumrhodanid-Lösung auf Normaltemperaturen von 15°, 20° und 25°: Osaka, Mem. Coll. Sci. Kyoto 4 [1919/21], 122.

Salze des Rhodanwasserstoffs (Rhodanide).

Vorbemerkung. Die Rhodanide sind auf Grund der Elementenliste (H 1, 33) aufgeführt, wobei abweichend von dem H 3, 149; E I 3, 65 angewandten Verfahren keine Änderung der Reihenfolge vorgenommen wurde. Die Anordnung der Salze eines jeden Metalls richtet sich in erster Linie nach der Wertigkeit (z.B. Co^{II}-Salze vor Co^{III}-Salzen), dann nach der Koordinationszahl. Salze mit mehreren basischen Bestandteilen findet man bei demjenigen Element, das in der Liste die späteste Stelle einnimmt; sofern hiervon aus besonderen Gründen abgewichen ist, findet sich an dieser systematisch spätesten Stelle ein Hinweis.

Einfluß von Salpetersäure auf die Bildung von einfachen und komplexen Rhodaniden: Ormont, Z. anorg. Ch. 161, 344. Zum Vorkommen von Thioharnstoff als Verunreinigung in Rhodaniden des Handels vgl. Price, Glassett, Photogr. J. 67, 329; C. 1927 II, 2389. Lösungsvermögen wäßriger Rhodanid-Lösungen hoher Viscosität für Cellulose: Williams, J. Soc. chem. Ind. 40, 221 T; C. 1922 I, 257; Dubosc, Rev. Prod. Chim. 26, 507; C. 1923 IV, 743; 1924 I, 2756. Beweglichkeiten des SCN′-Ions in organischen Lösungsmitteln bei 25°: Ulich, Fortsch. Ch., Phys. 18 [1924/26], 601; Trans. Faraday Soc. 23, 390; C. 1927 II, 2044; U., Birr, Z. ang. Ch. 41, 445.

Ammoniumrhodanid NH_4SCN (H 149; E I 66). Literatur: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 372. Läßt sich durch Umkrystallisieren aus Äther oder besser durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther weitgehend von Eisen befreien (Kahane, Bl. [4] 41, 1408). — Enantiotrop-dimorph; eine dritte Modifikation (E I 66) existiert nicht (Bridgman, Pr. am. Acad. Arts Sci. 51 [1915/16], 72). Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen unter Drucken bis zu 3000 kg/cm²: Br. Volumenänderung, Kompressibilitätsänderung und Wärmetönung bei der Umwandlung unter hohen Drucken: Br. Zur Löslichkeit in Ammoniak vgl. Foote, Hunter, Am. Soc. 43, 73, 266; vgl. a. Bradley, Alexander, Am. Soc. 34 [1912], 15. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Ammoniak erhöht (Weitz, Z. El. Ch. 31, 546). Löslichkeit in Ammoniak-Wasser-Gemischen bei 10°, 20° und 30°: F., Am. Soc. 43, 1035. Löslichkeitsdiagramm des Systems Ammoniumrhodanid-Ammoniumnitrat-Ammoniak bei 0°, 10° und 20°: F., Brinkley, Am. Soc. 43, 1025. Ammoniumrhodanid löst sich in Methanol, Aceton, Essigester und Methylacetat (Kaufmann, B. 62, 391). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: Walden, Ph. Ch. 94, 316; Z. El. Ch. 26, 61. Dampfdruck von Lösungen verschiedener Konzentration in trocknem Ammoniak zwischen 0° und 40°: F., H., Am. Soc. 42, 69, 75, 266. Dampfdruck von mit Ammoniumrhodanid gesättigtem Ammoniak zwischen —78° und +40°: F., H.; bei 0°, 10° und 20°: F., Brinkley, Am. Soc. 43, 1022, 1026, 1029; vgl. a. F., B., Am. Soc. 43, 1178; über dem System Ammoniumrhodanid-Ammoniak-Wasser bei 10°, 20° und 30°: F., Am. Soc. 43, 1033; über einer wäßrigen ammoniakalischen Lösung zwischen —15,3° und +35,7°: Davis, Olmstead, Lundstrum, Am. Soc. 43, 1582. Dampfdrucke über Gemischen aus Ammoniumrhodanid, Ammoniumnitrat und Ammoniak bei 0°, 10° und 20°: F., B. Änderung des Volumens einer 2 m-wäßrigen Lösung bei Zusatz von Elektrolyten: Weber, Nachmannsohn, Bio. Z. 204, 228. Änderung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung bei der Adsorption an Zuckerkohle: Bartell, Miller, Am. Soc. 45, 1111. Elektromotorische Kraft und Stromrichtung von Ketten mit Ammoniumrhodanid in Wasser und Isoamylalkohol: Wosnessenski, Ph. Ch. 115, 416. — Gleichgewicht zwischen Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid ohne Lösungsmittel bei 132°, 156° und 182°: Burrows, Am. Soc. 46, 1625; bei 140—180°: Kappanna, Quart. J. indian chem. Soc. 4, 220; C. 1927 II, 2141. Zum Gleichgewicht mit Thioharnstoff vgl. a. Gilfillan, Am. Soc. 42, 2079. Das Gemisch von Ammoniumrhodanid und Thioharnstoff entwickelt schon unterhalb 130° und bei Ausschluß von Feuchtigkeit nachweisbare Mengen Schwefelwasserstoff und Ammoniak (Bu., Am. Soc. 46, 1624). Gleichgewicht zwischen Ammoniumrhodanid und Thioharnstoff in Propylalkohol und Butylalkohol bei 132° und 156°: Bu. Zur Überführung von Ammoniumrhodanid in Schwefelkohlenstoff, Mellon und andere Produkte (H 150) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Wasserdampf auf etwa 250° vgl. Gluud, Keller, Klempt, Z. ang. Ch. 39, 1071. Über die Rotfärbung von wäßr. Ammoniumrhodanid-Lösungen beim Belichten (Liesegang, J. 1893, 133) vgl. S. 108. Die Reaktion mit 30%igem Wasserstoffperoxyd kann zur Explosion führen (Ormont, Z. anorg. Ch. 161, 343). Eisen und Stahl sowie ihre Legierungen werden von Lösungen von Ammoniumrhodanid in Ammoniak rasch angegriffen (Davis, Olmstead, Lundstrum, Am. Soc. 43, 1583; vgl. Gl., Ke., Kl.). —

Reinheitsprüfung: I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Tl. [Berlin 1928], S. 212; Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 28; O. PFEIFFER in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. IV [Berlin 1933], S. 198; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 53. Der Rhodanwasserstoff-Gehalt läßt sich mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in 95%igem Alkohol alkalimetrisch bestimmen (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2990). Bestimmung neben Thioharnstoff: GILFILLAN, *Am. Soc.* **42**, 2074; BURROWS, *Am. Soc.* **46**, 1624.

Lithiumrhodanid LiSCN (H 150; E I 66). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 20: Lithium [Berlin 1927], S. 229. — F: ca. 260° (Zers.) (NIKOLAJEW, Ж. **61**, 939, 945). Sehr hygroskopisch (N.). Bildet der Dampfdruckkurve aus dem Schmelzdiagramm des Systems LiSCN-Wasser zufolge ein Monohydrat und ein Dihydrat (s. u.) sowie ein Eutektikum (F: —33°; 11,9 Mol-% LiSCN) (N.). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Cellulose: DUBOSC, *Rev. Prod. chim.* **26**, 507; *C.* **1923** IV, 743; vgl. WILLIAMS, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 222 T; *C.* **1922** I, 257; für Chitin, Casein und Naturseide (Seidenfibroin): v. WEIMARN, *Koll.-Z.* **40**, 120; **44**, 39; *C.* **1927** I, 249; **1928** I, 1271. Dichte und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 18°: HEYDWEILLER, *Z. anorg. Ch.* **116**, 43. — $LiSCN + H_2O$. Reguläre Krystalle. F: 60,5° (N.). Zerfließt an der Luft. — $LiSCN + 2H_2O$. Doppelbrechende, zerfließliche Nadeln. F: 34° (N.). D_{20}^{20}: 1,375. Neigt zur Bildung übersättigter Lösungen.

Natriumrhodanid NaSCN (H 150; E I 66). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 801. — *B.* Zur Bildung aus Ammoniumrhodanid und Natronlauge vgl. KING, PARTINGTON, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 522; *C.* **1927** II, 2035; HUGHES, MEAD, *Soc.* **1929**, 2282. Löslichkeit (Gramm in 100 g Lösungsmittel) in Wasser zwischen 10,7° (112,7) und 101,4° (225,6), in Methanol zwischen 15,8° (35,00) und 52,3° (53,54), in Alkohol zwischen 18,8° (18,37) und 70,9° (24,43) und in Aceton zwischen 18,8° (6,85) und 56,0° (21,40): HU., M. Eine bei 25° gesättigte alkoholische Lösung enthält 1,888 Mol NaSCN in 1 l (KING, PA., *Trans. Faraday Soc.* **23**, 530). Natriumrhodanid löst sich in Methylacetat und Äthylacetat (KAUFMANN, *B.* **62**, 391). Einfluß von Natriumjodid auf die Löslichkeit in Alkohol: KING, PA., *Trans. Faraday Soc.* **23**, 523, 531; *C.* **1927** II, 2035; **1928** II, 2217. Aussalzende Wirkung auf wäßr. Natriumpalmitat-Lösungen bei 90°: MCBAIN, PITTER, *Soc.* **1926**, 895. Einfluß auf die Quellung der Gelatine in Wasser: v. MORACZEWSKI, HAMERSKI, *Bio. Z.* **208**, 302. Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 316. Dichte wäßriger Lösungen bei 18°: HEYDWEILLER, *Z. anorg. Ch.* **116**, 43. Viscosität alkoh. Lösungen in Gegenwart von Natriumjodid: KING, PA., *Trans. Faraday Soc.* **23**, 530. Oberflächenspannung wäßrig-isoamylalkoholischer Lösungen: FREUNDLICH, SCHNELL, *Ph. Ch.* **133**, 159. Adsorption des Anions an Silberchlorid, -bromid und -jodid: I. N. MUKHERJEE, BASU, A. MUKHERJEE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 462; *C.* **1928** I, 662. Wärmetönung beim Lösen in Wasser und Alkohol bei 25°: PARTINGTON, SOPER, *Phil. Mag.* [7] **7**, 232; *C.* **1929** I, 2285. Elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 18°: HEY., *Z. anorg. Ch.* **116**, 43; in Alkohol auch in Gegenwart von Natriumjodid: KING, PA., *Trans. Faraday Soc.* **23**, 530, 532; *C.* **1927** II, 2035; **1928** II, 2217. Bestimmung des Gehalts an Rhodanwasserstoff: KETTLE, *Chem.-Analyst* **16**, Nr. 2, 7; *C.* **1928** I, 386. — $NaSCN + H_2O$. Nachgewiesen mit der Löslichkeit-Temperatur-Kurve (HUGHES, MEAD, *Soc.* **1929**, 2283). Verbindung mit Aceton $NaSCN + C_3H_6O$. Krystalle (H., M., *Soc.* **1929**, 2284).

Kaliumrhodanid, Rhodankalium KSCN (H 150; E I 66). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 894, 1162. — Volumenänderung, Kompressibilität und spezifische Wärme der beiden festen Formen und von flüssigem Kaliumrhodanid unter Drucken bis zu 4000 kg/cm²: BRIDGMAN, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **51** [1915/16], 69. Zur Löslichkeit in flüssigem Ammoniak vgl. EPHRAIM, MOSER, *B.* **53**, 549 Anm. 1. Leicht löslich in Methylamin, löslich in Äthylamin (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2083). 5,3 g lösen sich in 100 g Pyridin (R. MÜLLER, Mitarb., *M.* **43**, 435). Verteilung zwischen Wasser und Isoamylalkohol: WOSNESSENSKI, *Ph. Ch.* **115**, 417; Ж. **57**, 479. Einfluß auf die Löslichkeit der Borsäure in Wasser bei 18°: KOLTHOFF, *R.* **45**, 609; auf die Löslichkeit von Chinon in Wasser: KRUYT, ROBINSON, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 814; *C.* **1927** I, 1117. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für komplexe Kobaltsalze bei 0°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2273. Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit von Eisen(III)-hydroxyd-Solen: JABLCZYNSKI, G. KAWENOKI, I. KAWENOKI, *Bl.* [4] **39**, 1323; DEUTSCH, LOEBMANN, *Koll.-Z.* **46**, 22; *C.* **1928** II, 2336. Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 316. Viscosität wäßriger Lösungen bei 25°: HANTZSCH, *B.* **59**, 1110. Zur Viscosität und Oberflächenspannung wäßriger Lösungen vgl. TRAUBE, WHANG, *Bio. Z.* **203**, 367. Oberflächenspannung wäßrig-isoamylalkoholischer Lösungen: FREUNDLICH, SCHNELL, *Ph. Ch.* **133**, 159. Adsorption aus wäßriger Lösung durch aktivierte Holzkohle: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* **94**, 45; durch Zuckerkohle: KOLTHOFF, *R.* **46**, 564; *Z. El. Ch.* **33**, 499; durch Blutkohle: ODÉN, LANGELIUS, *J. phys. Chem.* **25**, 392. Adsorption durch

Suspensionen von Kohle und Eisen(III)-oxyd: SCHILOW, IWANITZKAJA, *Ph. Ch.* **100**, 443; durch Aluminiumhydroxyd, auch im Gemisch mit Bariumsulfat: MEHROTRA, DHAR, *J. phys. Chem.* **30**. 1187, 1189. Zur hydrolytischen Adsorption an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft vgl. KO., *R.* **46**, 571. Wärmetönung beim Lösen in Wasser und in Alkohol bei 25°: PARTINGTON, SOPER, *Phil. Mag.* [7] **7**, 230; *C.* **1929** I, 2285. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: HANTZSCH, *B.* **58**, 622. Zersetzungsspannung von 0,1 n-wäßrigen und alkoholischen Lösungen: BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 793. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: MUND, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 170, 177; *C.* **1924** I, 2767; in sehr konzentrierten wäßrigen Lösungen bei 25°: HANTZSCH, *B.* **59**, 1110; in Wasser auch in Gegenwart von Agar-Agar-Sol und -Gel: IWASE, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 62; *C.* **1927** II, 221; *Koll.-Z.* **43**, 71; von Gemischen mit Chrom(III)-nitrat in wäßr. Lösung bei 50°: BJERRUM, *Z. anorg. Ch.* **119**, 180. Elektromotorische Kraft und Stromrichtung von Ketten mit Kaliumrhodanid in Wasser und Isoamylalkohol: WOSNESSENSKI, *Ph. Ch.* **115**, 416; Ж. **57**, 479. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßr. Kaliumrhodanid-Lösung: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **116**, 490; FR., DONDE, *Ph. Ch.* **123**, 342. — Über die Rotfärbung von wäßr. Kaliumrhodanid-Lösungen bei Belichtung sowie bei Einw. von Oxydationsmitteln oder Säuren (H 151) vgl. die Ausführungen unter freiem Rhodanwasserstoff (S. 108, 109). Die Reaktion mit 30%igem Wasserstoffperoxyd kann zur Explosion führen (ORMONT, *Z. anorg. Ch.* **161**, 343). Einw. von Kaliumrhodanid auf wäßr. Lösungen von Schwefeldioxyd: HANTZSCH, *B.* **59**, 1104. Veränderungen bei der Einw. von verd. Schwefelsäure: O., *Z. anorg. Ch.* **161**, 338. — Reinheitsprüfung: I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Tl. [Berlin 1928], S. 212; Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 255; BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. IV [Berlin 1933], S. 234; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 318.

Rubidiumrhodanid RbSCN (H 151; E I 67). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 24: Rubidium [Berlin 1937], S. 226.

Caesiumrhodanid CsSCN (H 151). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 25: Caesium [Berlin 1938], S. 239.

Kupfer(I)-rhodanid, Cuprorhodanid CuSCN (H 153; E I 67). Zur Bildung aus Kupfer(II)-rhodanid beim Kochen mit Wasser oder mit Arsen(III)-oxyd und 25%iger Salzsäure vgl. GUTMANN, *B.* **56**, 2367. Leicht löslich in wasserfreiem Methylamin und Äthylamin (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2083). Giftwirkung auf tierische Pflanzenschädlinge: MOORE, CAMPBELL, *J. agric. Res.* **28**, 397; *C.* **1925** I, 2253. — $2CuCSN + 5Na_2S_2O_3$. Ziemlich beständig am Licht (CANNERI, LUCHINI, *G.* **52** II, 263, 265). Löslich in Wasser. Veränderungen beim Erhitzen: C., L. — Kupfer(II)-rhodanid, Cuprirhodanid $Cu(SCN)_2$ (H 153; E I 67). Zur Darstellung aus Kupfersulfat und Ammoniumrhodanid vgl. A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [4] **39**, 1247 Anm. Oxydiert Natriumarsenit in alkalischer und saurer Lösung zu Natriumarsenat (GUTMANN, *B.* **56**, 2367; *Fr.* **66**, 236). — $Cu(CNS)_2 + Cu(CN)_2 + 5CuCN + 6NH_3$. Dunkelgrüne Krystalle (HALLA, HIRSCHKO, *Z. anorg. Ch.* **122**, 188).

Silberrhodanid AgSCN (H 154; E I 67). Löslichkeit in Phenylsenföl bei 25°: 0,926 g/l (R. MÜLLER, RASCHKA, WITTMANN, *M.* **48**, 669). Adsorption von überschüssigen $Ag^·$- oder CNS'-Ionen an Silberrhodanid-Solen: LOTTERMOSER, PETERSEN, *Ph. Ch.* **133**, 105. Elektrische Leitfähigkeit der Lösung in Phenylsenföl bei 25°: M., R., W., *M.* **48**, 670. Zur Lichtempfindlichkeit vgl. SCHWARZ, DIEFFENBACHER, *Z. anorg. Ch.* **152**, 95. — $NH_4[Ag(SCN)_2]$ (H 154). Nadeln. F: 116—117° (CERNATESCU, *Bl. Sect. scient. Acad. roum.* **6**, 55; *C.* **1921** I, 173). — $Na[Ag(SCN)_2]$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (C.). — $Na_3[Ag(SCN)_4]$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (C.). — $(NH_4)_5[Ag(SCN)_6]$. Blättchen. F: 123—124°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol und Äther. Wird durch Ammoniak oder viel Wasser unter Abscheidung von Silberrhodanid zersetzt (C.).

$H_6[AgI(SCN)_6]$. Über eine Lösung dieser Säure in Aceton vgl. VOURNASOS, *Z. anorg. Ch.* **182**, 45. — $Na_6[AgI(SCN)_6]$. Nadeln (aus Aceton + Benzol). Löslich in Aceton. Wird durch Wasser hydrolysiert (V.). — $K_6[AgI(SCN)_6]$. Gelbe Nadeln (aus Aceton + Benzol). Löslich in Aceton. Wird durch Wasser hydrolysiert (V.). — $(NH_4)_8[AgI(SCN)_8]$. Prismen (aus Aceton + Benzol). Löslich in Aceton (V.). Veränderungen bei der Elektrolyse: V. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Goldrhodanide (BJERRUM, KIRSCHNER, *Danske Vid. Selsk. Skr.* [8] **5** [1918], 3—77; *C.* **1920** I, 415). Potential einer Goldelektrode in wäßr. Gold(I)-rhodanid-Lösungen: B., K.; einer Platinelektrode in wäßr. Lösung eines Gemischs von Gold(I)- und Gold(III)-rhodanid sowie von reinem Gold(III)-rhodanid: B., K. Die wäßr. Lösungen von Gold(I)- wie von Gold(III)-rhodaniden sind unbeständig und scheiden je nach den Bedingungen nach kürzerer oder längerer Zeit metallisches Gold aus; über die Geschwindigkeit und den Verlauf dieser Zersetzung vgl. B., K. Die rotbraunen Gold(III)-rhodanid-Lösungen werden durch Na_2SO_3 quantitativ in farblose Gold(I)-rhodanid-Lösungen übergeführt; die Reaktion eignet sich zur maßanalytischen Bestimmung des Gold(III)-Gehalts der Lösungen. — $AuSCN + NH_3$ (H 155). *B.* Aus der Lösung von $H[Au(SCN)_2]$ in Äther mit überschüssigem Ammoniak

(BJERRUM, KIRSCHNER, *Danske Vid. Selsk. Skr.* [8] **5** [1918], 4, 23; *C.* **1920** I, 415). Sehr schwer löslich in absol. Äther und Alkohol, schwer in gewöhnlichem Alkohol. — $H[Au(SCN)_2]$. *B.* Man erhält eine Lösung in Äther beim Ausschütteln einer angesäuerten Gold(I)-rhodanid-Lösung mit Äther. Nicht rein erhaltenes, zersetzliches Öl (B., K.). — $NH_4[Au(SCN)_2]$. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Alkohol; ist frisch dargestellt leicht löslich in Äther, in getrocknetem Zustand sehr schwer löslich in Äther. Leicht löslich in Wasser unter schwacher Zersetzung (B., K.). — $K[Au(SCN)_2]$ (H 155; E I 68). Das Präparat von CLEVE (*J. pr.* [1] **94** [1865], 16) war unrein (B., K., *Danske Vid. Selsk. Skr.* [8] **5**, 4, 22, 30). Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Löst sich in Wasser unter Zersetzung. — $H[Au(SCN)_4] + 2H_2O$. Dunkelrote Krystalle. Löslich in Äther (B., K.). — $NH_4[Au(SCN)_4]$. Rotgelb (B., K.). — $Na[Au(SCN)_4]$. Rubinrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B., K.). — $K[Au(SCN)_4]$ (H 156; E I 68). Sehr schwer löslich in Wasser (B., K.).

Magnesiumrhodanid $Mg(SCN)_2$ (H 151; s. a. E I 67). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 27: Magnesium, Teil B [Berlin **1938**], S. **333**, 503. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Cellulose: DUBOSC, *Rev. Prod. chim.* **26**, 507; *C.* **1923** IV, 743. — $Mg(SCN)_2 + 4NH_3$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak auf Magnesiumcyanid (BERGSTROM, *Am. Soc.* **48**, 2325). — $Mg(SCN)_2 + 6NH_3$. *B.* Durch Überleiten von trocknem Ammoniak über die Verbindung von Magnesiumrhodanid mit 4 Mol Pyridin (SPACU, *Bulet. Cluj* **1**, 262; *C.* **1922** III, 1045). Pulver. Löst sich in Wasser unter Bildung von Magnesiumhydroxyd. Gibt an der Luft teilweise Ammoniak ab.

Calciumrhodanid $Ca(SCN)_2$ (H 151; s. a. E I 67). Krystallisiert mit $3H_2O$ (WILLIAMS, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 224 T; *C.* **1922** I, 257). Löslich in Methanol, Aceton, Essigester und Methylacetat (KAUFMANN, *B.* **62**, 391). Die wäßr. Lösung löst Diäthyläther (DUBOSC, *Rev. Prod. chim.* **26** [1923], 510), Pentaacetylglucose und Oktaacetylcellobiose (SCHWEIGER, *H.* **117**, 65). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Cellulose: HERZOG, BECK, *H.* **111**, 289; W., *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 221 T; *C.* **1922** I, 257; D., *Rev. Prod. chim.* **26**, 507, 509; *C.* **1923** IV, 743; **1924** I, 2756; für Acetylcellulose: SCH., *H.* **117**, 61. Die wäßr. Lösung löst Nitrocellulose (SCH., *H.* **117**, 66), Gelatine (W.) und Seide (D.), aber nicht Wolle (W.). Die konzentrierte wäßrige Lösung ist sehr viscos (W.). Über therapeutische Anwendung der Calciumbromid enthaltenden wäßrigen Lösung (Suprajodan) vgl. WEISS, *Z. ang. Ch.* **40**, 404.

Strontiumrhodanid $Sr(SCN)_2 + 3H_2O$ (H 151). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 29: Strontium [Berlin 1931], S. 198. — Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Cellulose: DUBOSC, *Rev. Prod. chim.* **26**, 507; *C.* **1923** IV, 743; vgl. WILLIAMS, *J. Soc. chem. Ind.* **40**, 222 T; *C.* **1922** I, 257.

Bariumrhodanid $Ba(SCN)_2 + 3H_2O$ (H 151; s. a. E I 67). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 30: Barium [Berlin 1932], S. 329. — D^{18}: 2,286 (HEYDWEILLER, *Z. Phys.* **3** [1920], 310). Dielektr.-Konst. bei 18°: 12,85 ($\lambda = 478$ cm) (H.). Sehr leicht löslich in Methylamin und Äthylamin, löslich in Isopropylamin und Dimethylamin, unlöslich in Trimethylamin (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2082). Viscosität von Lösungen in Äthylamin bei —33,5°: E., *Am. Soc.* **42**, 2464. Adsorption an Kohle: ODÉN, LANGELIUS, *J. phys. Chem.* **25**, 395; an Bariumsulfat: O., *Ark. Kemi* **7**, Nr. 26, S. 84, 86; *C.* **1921** I, 824. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Äthylamin bei —33,5°: E., *Am. Soc.* **42**, 2464. Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen 1,33n-$Ba(SCN)_2$-Lösung und Luft: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **109**, 36. Wird an der Luft leicht oxydiert (HOLMBERG, *Ph. Ch.* **97**, 142).

Zinkrhodanide (H 152; E I 67). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 32: Zink [Berlin 1924], 261, 310, 316, 329. — $Zn(SCN)_2 + 2N_2H_4$. Löslich in verd. Ammoniak und verd. Säuren. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser (RÂY, SARKAR, *Soc.* **117**, 323).

Cadmiumrhodanide (H 152; E I 67). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 33: Cadmium [Berlin 1925], S. 140, 152, 176, 188, 196, 199, 200, 209. — $Cd(SCN)_2 + 2N_2H_4$. Löslich in verd. Ammoniak und verd. Säuren. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser (RÂY, SARKAR, *Soc.* **117**, 322).

Quecksilber(II)-rhodanid, Mercurirhodanid $Hg(SCN)_2$ (H 166; E I 70). *B.* Aus Quecksilber(II)-chlorid und Kaliumrhodanid (SHIBATA, INOUE, *Japan. J. Chem.* **2**, 112; *C.* **1926** II, 2103). Löslich in Äthylamin, schwer löslich in Methylamin und Trimethylamin (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2083). Absorptionsspektrum in Wasser: I., *Japan. J. Chem.* **3**, 139; *C.* **1929** I, 219. Über die thermische Zersetzung unter Bildung von Kohlenstoffnitrid (S. 121) vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 507. Spektroskopischer Nachweis der Bildung von Komplexsalzen der Typen $R[Hg(SCN)_3]$ und $R_2[Hg(SCN)_4]$ aus Quecksilber(II)-rhodanid und anderen Rhodaniden sowie Halogeniden (H 166), Nitraten und Sulfaten in wäßr. Lösung: I.; vgl. SH., I., NAKATSUKA, *Japan. J. Chem.* **1** [1923], 11; SH., I., *Japan. J. Chem.* **2**, 112; *C.* **1926** II, 2103. Daß in diesen Komplexverbindungen einige Rhodangruppen durch Halogen ersetzt sein können (vgl. GROSSMANN, *Z. El. Ch.* **9** [1903], 736), ließ sich nicht bestätigen (I., *Japan. J. Chem.* **3**, 143). Titrimetrische Bestimmung des Quecksilbergehalts: VOTOČEK, KAŠPÁREK,

Bl. [4] **33**, 118. — $Hg(SCN)_2 + 2HgO$. Gelb. Wird am Licht allmählich dunkel, die ursprüngliche Farbe kehrt beim Aufbewahren im Dunkeln langsam wieder (RAO, WATSON, *J. phys. Chem.* **32**, 1357). — $Hg(SCN)_2 + 2HgS$. Gelbgrün. Wird am Licht rasch dunkel, die ursprüngliche Farbe kehrt beim Aufbewahren im Dunkeln allmählich wieder (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1356). Phototropie und Photoelektrizität: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 23, 27; *C.* **1929** I, 3073.

Hg(SCN)Cl (H 167). Wird im Licht dunkel und beim Aufbewahren im Dunkeln allmählich wieder farblos (RAO, WATSON, *J. phys. Chem.* **32**, 1357). Phototropie und Photoelektrizität: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 27; *C.* **1929** I, 3073. — Hg(SCN)Br (H 167). Wird im Licht schnell dunkel und beim Aufbewahren im Dunkeln allmählich wieder farblos (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1357). Phototropie und Photoelektrizität: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 27; *C.* **1929** I, 3073. — Hg(SCN)I. Orangegelb. Wird am Licht schnell dunkel, die ursprüngliche Farbe kehrt beim Aufbewahren im Dunkeln allmählich wieder (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1357). Absorptionsspektrum in einer Gelatine-Lösung: R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1358. Phototropie bei 40°, 50° und 60°: R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1363. Eine nach der Erregung durch Sonnenlicht bis zur Wiedererholung auftretende Strahlung wirkt auf die photographische Platte (VENKATARAMAIAH, JANAKIRAM, *J. Sci. Assoc. Vizianagaram* **2**, 17; *C.* **1924** II, 1893). Phototropie und Photoelektrizität: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 23, 27; *C.* **1929** I, 3073. — Hg(SCN)SH. Zitronengelb. Wird im Licht sehr schnell dunkel; die ursprüngliche Farbe kehrt beim Aufbewahren im Dunkeln allmählich wieder (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1357). Absorptionsspektrum in einer Gelatine-Lösung: R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1358. Phototropie bei 40°, 50° und 60°: R., W., *J. phys. Chem.* **32**. 1363. Eine nach der Erregung durch Sonnenlicht bis zur Wiedererholung auftretende Strahlung wirkt auf die photographische Platte (V., J.). Phototropie und Photoelektrizität: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 23, 27; *C.* **1929** I, 3073. — Hg(SCN)SeH(?). Grau. Nicht phototrop (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1357).

$K[Hg(SCN)_3]$ (H 167). Gibt mit Alkaloiden Fällungen (ROSENTHALER, *Mikroch.* **2**, 122; *C.* **1924** II, 2539). — $Zn[Hg(SCN)_4] + Cu[Hg(SCN)_4]$. Schwarzes krystallines Pulver (MONTEQUI, *An. Soc. españ.* **25**, 62; *C.* **1927** I, 2453). Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, leicht löslich in Kaliumcyanid-Lösung. — $Co[Hg(SCN)_4]$ (H 168; E I 70). Zur Konstitution vgl. INOUE, *Japan. J. Chem.* **3** [1928], 141; vgl. a. MONTEQUI, *An. Soc. españ.* **25** [1927], 75. Veränderungen bei Einw. verschiedener Reagenzien: ORMONT, *Z. anorg. Ch.* **161**, 347. Verwendung der Abscheidung aus sehr verd. Quecksilber-Lösungen zum Nachweis von Quecksilber: O., *Fr.* **70**, 308.

Aluminiumrhodanide (H 156; E I 68). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 35: Aluminium, Teil B [Berlin 1934], S. 306, 488. — $Al(SCN)_3 + 5NH_3$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak auf Aluminiumcyanid (BERGSTROM, *Am. Soc.* **48**, 2325).

Thalliumrhodanide (H 156). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 38: Thallium [Berlin 1940], S. 394, 440, 460, 461, 472. — Kalium-thallium(I)-rhodanid (H 156). Zur Struktur vgl. CUTTICA, CANNERI, *G.* **51** I, 170.

Scandiumrhodanide (URBAIN, SARKAR, *C. r.* **185**, 596; S., *A. ch.* [10] **8**, 218). — $(NH_4)_3[Sc(SCN)_6] + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_3[Sc(SCN)_6] + 12H_2O$. Sehr hygroskopische Krystalle. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol. — $K_3[Sc(SCN)_6] + 4H_2O$. Krystalle. D^{20}: 1,8480. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cer(III)-rhodanid $Ce(SCN)_3 + 7H_2O$ (H 156). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Cellulose: DUBOSC, *Rev. Prod. chim.* **26**, 507; *C.* **1923** IV, 743.

Samarium(III)-rhodanid (H 156). Reflexionsspektrum: EPHRAIM, RÂY, *B.* **62**, 1650.

Gadoliniumrhodanid $Gd(SCN)_3 + 7H_2O$. Zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SARKAR, *Bl.* [4] **39**, 1393; *A. ch.* [10] **8**, 248). — $Gd(SCN)_3 + 3Hg(CN)_2 + 12H_2O$. Krystalle. Löslich in warmem Wasser (S.).

Komplexe Thoriumformiatorhodanide: $[Th_3(HCO_2)_6(OH)_5]SCN + 7H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Verwittert an der Luft (WEINLAND, STARK, *B.* **59**, 477; vgl. REIHLEN, DEBUS, *Z. anorg. Ch.* **178**, 159). — $K[Th_3(SCN)(OH)_4O(HCO_2)_6] + 7H_2O$. Krystalle. Gibt bei 1—2 mm Druck bei 18° über Schwefelsäure in 30 Min. $7H_2O$, bei 61° in 24 Stdn. $9H_2O$ ab (R., D., *Z. anorg. Ch.* **178**, 169, 176). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0°: R., D.

Bleirhodanid $Pb(SCN)_2$ (H 157; E I 68). Leicht löslich in Methylamin, löslich in Äthylamin und Trimethylamin (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2084). Farbänderung bei längerer Einw. von tropischem Sonnenlicht: SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **128**, 215. — $2Pb(SCN)_2 + H_2O$. Krystalle (WEINLAND, PAUL, *Z. anorg. Ch.* **129**, 262). — Pb(OH)(SCN) (H 157). Unlöslich in Äther und Alkohol und in pyridin- und alkalirhodanidhaltigem Wasser (SPACU, DICK, *Fr.* **72**, 289). — $Na_4[PbI_2(SCN)_4] + 2H_2O$. Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft (VOURNAZOS, *Z. anorg. Ch.* **155**, 244). — $K_4[PbI_2(SCN)_4] + 2H_2O$. Krystalle (aus Aceton). Leicht löslich in Aceton (V.). Elektrolyse in Aceton-

Lösung: V., *Z. anorg. Ch.* **155**, 243. Bei Einw. von Wasser wird Bleijodid abgespalten, bei Einw. von Schwefelwasserstoff auf die Lösung in Aceton entsteht Bleijodosulfid (V.). — $(NH_4)_6[PbI_2(SCN)_6] + 2H_2O$. Nadeln (aus Aceton). Wird durch Feuchtigkeit leicht zersetzt (V.).

$NaSCN + 2NaOH + 2As_2O_3 + 4H_2O$. Asbestähnliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser (EPHRAIM, *Helv.* **3**, 805). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser. — $KSCN + 2As_2O_3$. Plättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (E., *Helv.* **3**, 802). — $2KSCN + K_2O + 3As_2O_3 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser (E.). Geht beim Krystallisieren aus heißem Wasser in das vorangehende Salz über.

Wismutrhodanide. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 19: Wismut [Berlin 1927], S. 179. — $Bi(SCN)_3$ (H 157). Ist vielleicht als $Bi[Bi(SCN)_6]$ aufzufassen (PACIELLO, FOÀ, *G.* **53**, 528). Farbänderung bei längerer Bestrahlung mit Sonnenlicht: SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **128**, 216. — $Tl[Bi(SCN)_4]$. Rote Krystalle. Gibt beim Zerreiben ein orangerotes Pulver (PA., F., *G.* **53**, 531). — $Pb[Bi(SCN)_5]$. Braune Nadeln (ORMONT, *Z. anorg. Ch.* **161**, 348). — $K_3[Bi(SCN)_6]$ (H 158). Elektrolyse der mit Rhodanwasserstoff angesäuerten, Wismutrhodanid enthaltenden wäßrigen Lösung: PA., F., *G.* **53**, 526. Gibt mit Alkaloiden Fällungen (ROSENTHALER, *Mikroch.* **2**, 122; *C.* **1924** II, 2539). — $K_2Tl[Bi(SCN)_6]$. Orangegelber Niederschlag (CANNERI, PERINA, *G.* **52** I, 245). — $KTl_2[Bi(SCN)_6]$. Orangegelber Niederschlag (C., PE.). — $Zn_3[Bi(SCN)_6]_2$. Orangerote Krystalle. Elektrolyse: PA., F. — $(VO)_3[Bi(SCN)_6]_2 + 7H_2O$. Rötlichviolettes Pulver. Elektrolyse: PA., F. — $Fe^{III}[Bi(SCN)_6]$. Grüne Krystalle. Elektrolyse: PA., F. — $Co^{II}_3[Bi(SCN)_6]_2 + 15H_2O$. Braunrote Krystalle. Löst sich in Wasser mit roter Farbe (PA., F.). Elektrolyse: PA., F. — $Ni^{II}_3[Bi(SCN)_6]_2 + 10H_2O$. Grünlichgelbe Krystalle, in gepulvertem Zustand braungelb (PA., F.). — $CdHgBi(SCN)_7$(?). Rot (O., *Z. anorg. Ch.* **161**, 350).

Chrom(III)-rhodanide. Über Bildung, Haltbarkeit, elektrische Leitfähigkeit, Lichtempfindlichkeit und Bestimmung von Chrom(III)-rhodaniden vgl. BJERRUM, *Danske Vid. Selsk. Skr.* [7] **12** [1915], 149; *C.* **1920** I, 414; *Z. anorg. Ch.* **118**, 131; **119**, 39, 54, 179.

Chrom(III)-rhodanid $Cr(SCN)_3$. Die H 158 beschriebenen Präparate waren unrein, in reinem Zustand entspricht die Verbindung der Zusammensetzung $Cr(H_2O)_3(SCN)_3$ (s. u.) (BJERRUM, *Z. anorg. Ch.* **118**, 134, 147). — $Cr(H_2O)_3(SCN)_3$ (vgl. H 158). Wurde nicht in vollständig reinem Zustand erhalten. Zur Existenz zweier stereoisomerer Formen vgl. B., *Z. anorg. Ch.* **118**, 152. *B.* Aus Hexaquochromisulfat $[Cr(OH_2)_6]_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ und Bariumrhodanid in Wasser (B., *Z. anorg. Ch.* **118**, 145). Rote Krystalle. Die Lösung in Wasser ist rötlich, die Lösung in Äther hat einen grünlichen Schimmer. Verteilung zwischen Wasser und Äther: B., *Z. anorg. Ch.* **118**, 150. Die elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen ist sehr gering. Wird in alkal. Lösung zersetzt. Bildung einer Verbindung mit Äther: B.

Chromirhodanwasserstoffsäure $H_3[Cr(SCN)_6]$ (E I 68). Unbeständigkeit in wäßriger und ätherischer Lösung: BJERRUM, *Z. anorg. Ch.* **118**, 160. — $K_3[Cr(SCN)_6] + 4H_2O$ (H 159; E I 68). Ist in fester Form und in wäßr. Lösung rot mit violettem Schimmer (B., *Z. anorg. Ch.* **118**, 154). Verteilung zwischen Wasser und Äther: B., *Z. anorg. Ch.* **118**, 161. Beständigkeit in wäßriger neutraler, saurer oder alkalischer und in alkoholischer Lösung im Dunkeln und im zerstreuten Tageslicht: B. Verhalten gegen Äther: B. — $[Co(NH_3)_6][Cr(SCN)_6] + 3H_2O$. Krystallographisches Verhalten: STEINMETZ, *Z. Kr.* **57**, 247. Sehr schwer löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_4C_2O_4]_3[Cr(SCN)_6]$. Löslichkeit in Wasser bei 0°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2268; in wäßr. Salz-Lösungen bei 0°: B., P., *Am. Soc.* **43**, 2287.

H 159, Zeile 32 v. o. statt „Chr. Kr. **3**, *11" lies „Ch. Kr.* **2**, *11".*

Tetrarhodanatodiamminchromisäure, Reineckesäure $H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + 2H_2O$ (H 159). Verteilung der Salze zwischen Essigester und Wasser: HANTZSCH, CARLSOHN, *Z. anorg. Ch.* **156**, 203. Lichtabsorption der Salze in Lösungen in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester: H., C. Zur Ammoniak-Anlagerung an Schwermetallsalze der Reineckesäure vgl. EPHRAIM, MOSER, *B.* **53**, 548, 557. Die Salze haben einen sehr bitteren Geschmack (KÜLZ, LEONHARDI, *Ar. Pth.* **103**, 165). Über die technische Verwendbarkeit von Schwermetallsalzen vgl. ORLOW, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 378; *C.* **1926** I, 606. — Reineckesalz $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$ (H 159; E I 68). Darstellung durch Zusammenschmelzen von Ammoniumrhodanid und Ammoniumdichromat: KAPFHAMMER, ECK, *H.* **170**, 310; DAKIN, *Org. Synth.* **15** [1935], 74. Gibt selbst nach längerem Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd bei 110° sein Krystallwasser nicht vollständig ab (K., E.). Magnetische Susceptibilität: BERKMAN, ZOCHER, *Ph. Ch.* **124**, 324. Gibt schwer lösliche Niederschläge mit Tetrapropylammoniumsalzen (HEIN, SEGITZ, *Fr.* **72**, 119) und mit zahlreichen Alkaloiden (ROSENTHALER, *Ar.* **1927**, 319; NIETHAMMER, *Bio. Z.* **213**, 138). —

$Na[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] + H_2O$ (H 160). Rote Schuppen. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester (HANTZSCH, CARLSOHN, *Z. anorg. Ch.* **156**, 201). Physiologische Wirkung: KÜLZ, LEONHARDI, *Ar. Pth.* **103**, 163; *C.* **1924** II, 1824. — $K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (H 160). Rote Krystalle. Löslich in Wasser, verd. Alkohol, wasserhaltigem Aceton und wasserhaltigem Essigester (H., C.). — $Cs[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. Rote Würfel. Schwer löslich in Wasser, löslich

in verd. Alkohol, Aceton und wasserhaltigem Essigester (H., C.). Löslichkeit in Wasser bei 0° und 20°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2268; in wäßr. Salzlösungen bei 0° und 20°: B., P., *Am. Soc.* **43**, 2280; B., *Am. Soc.* **44**, 887. — $Ca[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 + 6H_2O$. Rote Blättchen (aus Wasser). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester (H., C.). — $Sr[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 + 6H_2O$. Rote Blättchen. Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester (H., C.). — $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 + 2H_2O$ (vgl. H 160). Rote Blättchen. Löslich in Aceton und Essigester (H., C.). — $[Cu^I(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$(?). Violetter krystallinischer Niederschlag. Färbt sich bei 100° unter Ammoniak-Abgabe rasch braun (EPHRAIM, MOSER, *B.* **53**, 558). — $[Zn(NH_3)][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ (?). Vgl. darüber E., M., *B.* **53**, 559. — $Cd[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2 + H_2O$ (H 160). Ammoniak-Aufnahme des wasserfreien Salzes: E., M., *B.* **53**, 558. — Komplexe Kobaltsalze der Tetrarhodanatodiamminchromisäure (vgl. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 56: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 215, 287). Über die Löslichkeit in Wasser und wäßr. Salzlösungen bei 0° und 20° vgl. BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2268, 2269, 2287; B., *Am. Soc.* **44**, 886, 888, 944; **45**, 2006; B., LA MER, *Am. Soc.* **46**, 572; GILBERT, *J. phys. Chem.* **33**, 1245. — $[Ni^{II}(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ (bei 100°). Hellrot. Über die Ammoniak-Aufnahme vgl. EPHRAIM, MOSER, *B.* **53**, 557. — Guanidinsalz der Reineckesäure, Morlands Salz $(H_2N)_2C:NH + H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (H 160). *B.* Entsteht neben Reineckesalz beim Zusammenschmelzen von Ammoniumrhodanid mit Ammoniumdichromat (DAKIN, *Org. Synth.* **15** [1935], 75).

$Na[Cr(NH_3)_2(SCN)_3Cl]$. *B.* Beim Sättigen der Lösung von Reineckesalz mit Natriumchlorid (ORLOW, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 383; *C.* **1926** I, 606). Rote Plättchen.

$[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]Cl$ (H 158). *B.* Beim Sättigen von Ammoniumrhodanid mit Ammoniakgas und nachfolgenden Eintragen von wasserfreiem Chrom(III)-chlorid bei 0° (EPHRAIM, RITTER, *Helv.* **11**, 862). — Rote Krystalle.

$[Cr(NH_3)_5(SCN)]Cl_2$ (H 159). Löslichkeit in Wasser bei 20°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2269. — $[Cr(NH_3)_5(SCN)]I_2$. Nimmt in Kältemischung ca. 3 Mol Ammoniak auf (E., R., *Helv.* **11**, 858). — $[Cr(NH_3)_5(SCN)](SCN)_2$ (H 159). Nimmt in Kältemischung ca. 2 Mol Ammoniak auf (E., R., *Helv.* **11**, 859).

$[Cr_3(OH)_2(CH_3 \cdot CO_2)_6(SCN)] + 3H_2O$ (E I 68). Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 487; *C.* **1928** II, 2626.

Molybdänrhodanide (H 160; E I 68). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53: Molybdän [Berlin 1935], S. 204, 227, 250, 270, 278, 301, 302, 303, 305. — Molybdän(III)-rhodanid $Mo(SCN)_3$ (H 160). Zur Existenz in äther. Lösung vgl. KRAUSKOPF, SWARTZ, *Am. Soc.* **48**, 3025. — $(NH_4)_3[Mo(SCN)_6] + 4H_2O$ (H 161). Magnetische Susceptibilität bei 25°: RÂY, BHAR, *J. indian chem. Soc.* **5** [1928], 501. — $H_2[MoO_2(SCN)_3]$ oder $H_2[MoO_2(SCN)_3] + 2H_2O$. Reinheit fraglich. *B.* Aus $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ und Ammoniumrhodanid in warmem Wasser in Stickstoffatmosphäre (JAMES, WARDLAW, *Soc.* **1928**, 2732). Fast schwarze Masse. — $Tl_2[MoO_2(SCN)_3] + H_2O$. Bläulichrot (J., W.).

Wolframrhodanide (H 161). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 54: Wolfram [Berlin 1933], S. 203.

Mangan(II)-rhodanid $Mn(SCN)_2$ (H 161; E I 68). Lösungsvermögen der wäßr. Lösungen von Mangan(II)-rhodanid und seines Natrium-, Kalium- und Bariumkomplexsalzes für Cellulose: DUBOSC, *Rev. Prod. chim.* **26**, 507; *C.* **1923** IV, 743. — $Mn(SCN)_2 + 2N_2H_4$. Wird durch Wasser und verd. Ammoniak zersetzt (RÂY, SARKAR, *Soc.* **117**, 323).

Eisenrhodanide. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59: Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 743, 797, 875, 906, 992, 1028, 1046, 1057, 1113, 1144.

Eisen(II)-rhodanid, Ferrorhodanid $Fe(SCN)_2$ (H 161). *B.* Eine Lösung in flüssigem Ammoniak entsteht bei der Einw. einer Lösung von Quecksilber(II)-rhodanid in flüssigem Ammoniak auf Eisendraht (BERGSTROM, *Am. Soc.* **46**, 2635). Die wäßr. Lösung ist bei Luftabschluß mehrere Wochen haltbar (MYDDLETON, HYMAS, *Analyst* **53** [1928], 205; vgl. KAHANE, *Bl.* [4] **41**, 1406). Bei Belichtung mit Sonnenlicht oder ultraviolettem Licht sowie bei Behandlung mit Wasserstoffperoxyd, Chlorwasser oder starken Säuren färbt sich die wäßr. Lösung rot; bei der Aufbewahrung im Dunkeln verschwindet die Rotfärbung wieder (K., *Bl.* [4] **41**, 1406; MONTIGNIE, *Bl.* [4] **43**, 106; PATTEN, SMITH, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 222; *C.* **1929** II, 529). Metallisches Eisen verhindert die Rotfärbung der wäßr. Lösung durch Licht (P., SM.). — $Fe(SCN)_2 + 2NH_3$ (B., *Am. Soc.* **46**, 2935). — $Fe(SCN)_2 + 4NH_3$ (B., *Am. Soc.* **46**, 2635).

Eisen(III)-rhodanid, Ferrirhodanid $Fe(SCN)_3$ (H 161; E I 69). Zur Konstitution vgl. J. MEYER, *B.* **53**, 77; LOWRY, *Chem. and Ind.* **1923**, 319; BAILEY, *Soc.* **1927**, 2065; SCHLESINGER, VAN VALKENBURGH, *Am. Soc.* **53** [1931], 1212; vgl. a. TARUGI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 419; **16**, 281; *C.* **1926** I, 3606; II, 2418. *B.* Eine Lösung in Äther wird erhalten durch Auflösen von Eisen(III)-hydroxyd in wäßr. Rhodanwasserstoff-Lösung und Sättigen der Lösung mit Kochsalz oder durch Umsetzen von Eisen(III)-chlorid mit Kaliumrhodanid in Wasser und nachfolgendes Ausäthern (B., *Soc.* **1927**, 2066). Absorptionsspektrum in wäßr.

Lösung: CAMBI, SZEGÖ, *G.* **57**, 543; v. HALBAN, ZIMPELMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 389; vgl. a. JABŁCZYŃSKI, STANKIEWICZ, *Roczniki Chem.* **7**, 550; *C.* **1928** II, 472. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 0° bis 30°: WOSNESSENSKI, *Ph. Ch.* **104**, 48; zwischen Wasser und Äther, Benzol oder Olivenöl: SCHÄFER, *Bio. Z.* **159**, 250; vgl. KAHANE, *Bl.* [4] **41**, 1407 Anm. 11. Zur Zersetzung in wäßr. Lösung beim Altern oder Erhitzen vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **53**, 1154; EMMETT, *Soc.* **1927**, 2060; KAHANE, *Bl.* [4] **41**, 1405; MONTIGNIE, *Bl.* [4] **43**, 107; v. H., Z., *Z. El. Ch.* **34**, 389. Die Zersetzung in wäßr. Lösung nach PHILIP, BRAMLEY (*Soc.* **103** [1913], 795) wird durch Belichtung stark beschleunigt; Geschwindigkeit und Kinetik der photochemischen Zersetzung bei verschiedenen Wellenlängen: BHATTACHARYA, DHAR, *J. indian chem. Soc.* **6**, 144; *C.* **1929** II, 388. Einfluß der Intensität des Lichtes auf die Geschwindigkeit der photochemischen Zersetzung in Wasser: BH., DH., *J. indian chem. Soc.* **6**, 198; *C.* **1929** II, 1263. Veränderungen beim Aufbewahren in Äther: BAILEY, *Soc.* **1927**, 2068; beim Erhitzen mit Wasserstoff unter Druck: IPATJEW, KONDYREW, *B.* **59**, 1422. Wird reduziert durch Titan(III)-chlorid (MYDDLETON, HYMAS, *Analyst* **53** [1928], 204), durch Zinn(II)-chlorid langsam in der Kälte, fast augenblicklich bei 60—70° (JELLINEK, KÜHN, *Z. anorg. Ch.* **138**, 90). Zur Beeinflussung der Farbe durch Phosphorsäure vgl. KAHANE, *Bl.* [4] **41**, 1410. Empfindlichkeit der Eisen(III)-rhodanid-Reaktion: NICHOLS, COOPER, *Am. Soc.* **47**, 1268; SMITH, COOKE, *Analyst* **51** [1926], 503; KRÖHNKE, *Gas-Wasserfach* **70** [1927], 510; KAHANE, *Ann. Chim. anal.* [2] **9** [1927], 196. Verhalten als Indikator in der Acidimetrie: J., KREBS, *Z. anorg. Ch.* **130**, 273; in der Oxydimetrie mit Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel: J., KÜHN, *Z. anorg. Ch.* **138**, 89. — Über ein Eisen(III)-acetatorhodanid vgl. WEINLAND, HÖHN, *Z. anorg. Ch.* **152**, 14. — $Fe^{III}[Bi(SCN)_6]$ s. S. **117**.

Kobaltrhodanide. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil A [Berlin 1932], S. 379, 398, 406, 441, 446, 452, 461, 467, **493**; Teil B [Berlin 1930], S. 37, 65, 72, 181, 192, 215, 233, 250, 254, 266, 287, 313, 330, **336**, **341**, 346, 356, 364, 366.

Kobalt(II)-rhodanid $Co(SCN)_2 + aq$ (H 162; E I 69). Die Existenz der Hydrate mit $^1/_2$ und $3\,H_2O$ wird bestätigt; das von GROSSMANN, HÜNSELER (*Z. anorg. Ch.* **46** [1905], 368) beschriebene Tetrahydrat konnte nicht erhalten werden (HANTZSCH, SCHLEGEL, *Z. anorg. Ch.* **159**, 295). D_4^{25}: 1,955 (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* **153**, 118). Leicht löslich in flüssigem Ammoniak (BERGSTROM, *Am. Soc.* **46**, 2632). Die 0,1 n-Lösung in Methanol bei 20° ist blauviolett (HA., SCH., *Z. anorg. Ch.* **159**, 285). Absorptionsspektrum in Äther und in wäßr. Kaliumrhodanid-Lösung: HILL, HOWELL, *Phil. Mag.* [6] **48** [1924], 840, 843; in Isoamylalkohol: HA., SCH., *Z. anorg. Ch.* **159**, 293. Änderung der Absorption im Ultraviolett bei Zusatz von Quecksilber(II)-chlorid, -cyanid oder -rhodanid in wäßriger oder alkoholischer Lösung: SHIBATA, INOUE, NAKATSUKA, *Japan. J. Chem.* **1** [1923], 8, 11; SH., I., *Japan. J. Chem.* **2**, 112; *C.* **1928** II, 2103; I., *Japan. J. Chem.* **3** [1926/1929], 152 Anm. Empfindlichkeit des mikroskopischen Nachweises von Quecksilber mit Kobalt(II)-rhodanid: BOOTH, SCHREIBER, *Am. Soc.* **47**, 2627. Wirkung der wäßr. Lösung auf Stärke und pflanzliche Gewebeteile und Verwendung als mikrochemisches Reagens zur Untersuchung von Mehlen, Lebensmitteln und Futtermitteln: GREGER, *Bio. Z.* **185**, 438. — $Co(SCN)_2 + 6NH_3$. Hell rotviolett (PETERS, *B.* **41** [1908], 3179; *Z. anorg. Ch.* **77** [1912], 165). D_4^{25}: 1,276 (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* **153**, 118). — $Co(SCN)_2 + 10NH_3$ (B., B., *Z. anorg. Ch.* **153**, 123). — $Co(SCN)_2 + 2N_2H_4$. Fleischfarbenes Pulver (RÂY, SARKAR, *Soc.* **117**, 322). Magnetische Susceptibilität bei 27°: R., BHAR, *J. indian chem. Soc.* **5** [1928], 499. Löslich in verd. Ammoniak und verd. Säuren (R., S.). Zersetzt sich bei etwa 150° (R., S.). Wird durch heißes Wasser zersetzt (R., S.). — $Co(SCN)_2 + 2CH_3 \cdot OH$. Blaue, zerfließliche Masse. Löst sich in Chloroform in trocknem Zustand kaum, nach Anfeuchten mit Methanol reichlich mit blauer Farbe (HANTZSCH, SCHLEGEL, *Z. anorg. Ch.* **159**, 296). — $Co^{II}[Hg(SCN)_4]$ s. S. 116. — $Co^{II}_3[Bi(SCN)_6]_2$ s. S. **117**.

Kobalt(III)-rhodanide. Sind nur in Form von komplexen Amminen bekannt, in denen neben Ammoniak die Rhodangruppe kationisch oder anionisch gebunden ist (vgl. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil A [Berlin 1932], S. 379). — Dichlorotetramminkobalt(III)-rhodanid $[Co(NH_3)_4Cl_2]SCN$ (trans-Form) (H 162). Löslichkeit in Wasser bei 0°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2269; in wäßr. Salzlösungen bei 0°: B., *Am. Soc.* **42**, 772; **44**, 889; B., P. Das grüne Salz färbt sich beim Aufbewahren bräunlich (WERNER, *B.* **44**, 877).

Isorhodanatonitrotetramminkobalt(III)-salze $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]X$. Diese Konstitution besitzen die früher (H 163, Z. 10 v. o.) als Rhodanonitrotetramminkobaltisalze aufgefaßten Salze; die Isomerie mit den H 163, Z. 42 v. o. beschriebenen Isorhodanatonitrotetramminkobaltisalzen ist infolgedessen sterischer Art; vgl. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 267. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]Cl$ (H 163, Z. 11 v. o.). Löslichkeit in 0,1 n-Salzsäure und 0,1 n-wäßrigen Lösungen von Alkalichloriden: GÜNTELBERG, *Ph. Ch.* **123**, 225. — $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)][Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]$. Löslichkeit in Wasser und wäßr. Salzlösungen: BRÖNSTED, *Am. Soc.* **45**, 2906; B., LA MER, *Am. Soc.* **46**, 570.

Isorhodanatopentamminkobalt(III)-salze $[Co(NH_3)_5(NCS)]X_2$ (H 163). — $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$ (H 163). Löslichkeit in Wasser bei 20°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2269. — $[Co(NH_3)_5(NCS)](IO_3)_2$. Löslichkeit in Wasser bei 20°: B., P., *Am. Soc.* **43**, 2269; in wäßr. Salzlösungen bei 10°: B., P., *Am. Soc.* **43**, 2284. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]SO_4 + 2H_2O$ (H 163; E I 69). Löslichkeit in Wasser bei 20°: B., P., *Am. Soc.* **43**, 2269; in Magnesiumsulfat-Lösungen bei 0°: B., *Am. Soc.* **42**, 777. — $[Co(NH_3)_5(NCS)]SeO_4 + 2H_2O$. Gelbbraune Blättchen (aus Wasser). Die wäßr. Lösung gibt mit konz. Salzsäure oder Salpetersäure einen gelbroten Niederschlag (J. MEYER, DIRSKA, CLEMENS, *Z. anorg. Ch.* **139**, 347). — $[Co(NH_3)_5(NCS)]CrO_4$. Löslichkeit in Wasser bei 0°: B., P., *Am. Soc.* **43**, 2269; in wäßr. Salzlösungen bei 0°: B., P., *Am. Soc.* **43**, 2281, 2283.

Hexamminkobalt(III)-rhodanid $[Co(NH_3)_6](SCN)_3$ (H 164). D_4^{-80}: 1,537 (BIRK, BILTZ, *Z. anorg. Ch.* **153**, 118; vgl. BILTZ, *Z. anorg. Ch.* **164**, 250).

$[Co(NH_3)_6][Cr(SCN)_6] + 3H_2O$ s. S. 117. — $[Co(NH_3)_4C_2O_4]_3[Cr(SCN)_6]$ s. S. 117. — Komplexe Kobaltsalze der Tetrarhodanatodiamminchromisäure s. S. 118.

Nickel(II)-rhodanid $Ni(SCN)_2$ (H 164; E I 69). Leicht löslich in Äthylamin, löslich in Propylamin (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2084). — $Ni(SCN)_2 + 2N_2H_4$. Blauviolette Krystalle. 100 g Wasser lösen bei 30° 0,079 g (RÂY, SARKAR, *Soc.* **117**, 322). Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 24,5°: R., S. — $Ni^{II}_3[Bi(SCN)_6]_2$ s. S. 117. — $[Ni^{II}(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ s. S. 118.

Rhodiumrhodanide. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 64: Rhodium [Berlin 1938], S. 70, 83, 100, 101, 117. — Rhodium(III)-rhodanid $Rh(SCN)_3 + aq$. Braune Masse. Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure (KRAUSS, UMBACH, *Z. anorg. Ch.* **179**, 368).

Platinrhodanide. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 68: Platin, Teil C [Berlin 1940], S. 127, 164, 210, 224, 246, 256, 281, 293, 297, 300, 303, 308, 317, 324, 328, 332, 337, 341, 349, 350 [1]).

Platin(II)-rhodanid $Pt(SCN)_2$ (H 165). *B.* Durch Umsetzung der berechneten Mengen von Kaliumplatin(II)-chlorid und Natriumrhodanid (IWANOW, Ж. **54**, 695; *C.* **1924** I, 887) oder Kaliumplatin(II)-rhodanid (GRÜNBERG, *Izv. Inst. Platiny* **6**, 151; *C.* **1928** II, 1228). Orangerotes Gel, das beim Trocknen braun wird (G.; vgl. I.). Löslich in Königswasser und in wäßr. Kaliumcyanid-Lösung, unlöslich in Säuren und Alkalien (I.; G.). Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser: I. Beim Behandeln mit Kaliumrhodanid entsteht Kaliumplatin(II)-rhodanid (G.). — $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ (H 165). Zur Konfiguration der beiden Isomeren vgl. GRÜNBERG, *Z. anorg. Ch.* **157**, 301; **164**, 207; vgl. jedoch REIHLEN, NESTLE, *Z. anorg. Ch.* **159**, 345. Die Molekulargewichte der beiden Isomeren wurden ebullioskopisch in Aceton bestimmt (G., *Z. anorg. Ch.* **157**, 304; *Izv. Inst. Platiny* **6** [1928], 135). — trans-Form (H 165). Hellgelbe Tafeln (aus Aceton) (G., *Z. anorg. Ch.* **157**, 302; *Izv. Inst. Platiny* **6**, 135; *C.* **1928** II, 2228). Zersetzt sich bei 165° unter Abscheidung von Platin. Ist in Methanol und Aceton schwerer löslich als die cis-Form; 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° 0,099 g Salz. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Aceton: G. Ist gegen siedende Natronlauge beständiger als die cis-Form. Gibt mit Thioharnstoff die Verbindung $[Pt(NH_3)_2\{CS(NH_2)_2\}_2]Cl_2$. — cis-Form. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf Kaliumplatin(II)-rhodanid in wäßr. Lösung (GRÜNBERG, *Z. anorg. Ch.* **157**, 302; *Izv. Inst. Platiny* **6**, 132; *C.* **1928** II, 2228). Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 123—124° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und Aceton; 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 20° 0,179 g Salz. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Aceton bei 25°: G. Zersetzt sich beim Erhitzen der wäßr. Lösung und beim Erwärmen mit Natronlauge. Gibt mit Thioharnstoff die Verbindung $[Pt\{CS(NH_2)_2\}_4]Cl_2$. — $[Pt(NH_3)_2(SCN)(SCNAg)]NO_3$ (cis-Form). Goldgelbe Krystalle. Etwas löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: G., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 159; *C.* **1928** II, 2228. — $[Pt(NH_3)_4](SCN)_2$. Gelbliche Prismen. Ist nach CLEVE (*Sv. Vet.-Akad. Handl.* **10** [1872] Nr. 9, S. 7 Anm. 11) wasserfrei, krystallisiert nach GRÜNBERG (*Izv. Inst. Platiny* **6**, 142; *C.* **1928** II, 2228) mit 1 H_2O. Wird bei 127—128° rosa, geht bei 140—145° in das Salz $[Pt(NH_3)_4][Pt(SCN)_4]$ über (G.). Elektrisches Leitvermögen der wäßr. Lösung bei 25°: G.

Kaliumplatin(II)-rhodanid $K_2[Pt(SCN)_4]$ (H 163; E I 69). *B.* Aus Platin(II)-rhodanid und Kaliumrhodanid (GRÜNBERG, *Izv. Inst. Platiny* **6**, 152; *C.* **1928** II, 1228). — $[Pt(NH_3)_4][Pt(SCN)_4]$ (H 165). Rote Nadeln. Zersetzt sich bei 166° (G., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 143, 147; *C.* **1928** II, 2228). Löslich in wäßr. Aceton, schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aceton und kaltem Wasser. — $[Pt(NH_3)_4][Pt(SCN)_2(NO_2)_2]$. Gelbliche Nadeln (G., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 154; *C.* **1928** II, 2228).

Komplexe Platin(IV)-rhodanide: $(NH_4)_2[Pt(SCN)_6]$ (H 165; E I 69). *B.* Aus der wäßr. Lösung von Tetrachloro-[1.2.3-triamino-propan-monohydrochlorid]-platin(IV)

[1]) Der hier zitierte Teil von GMELINS Handbuch liegt bei der Drucklegung dieses Artikels noch nicht vollständig vor.

$[Pt\{C_3H_5(NH_2)_2NH_3Cl\}Cl_4] + H_2O$ und Ammoniumrhodanid (MANN, *Soc.* **1926**, 2687). Röntgenographische Untersuchung: HENDRICKS, MERWIN, *Am. J. Sci.* [5] **15**, 487; *C.* **1928** II, 320; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* 1 [1913—1928], 447. D: 2,35 (HE., ME.). — $K_2[Pt(SCN)_6]$ (H 165; E I 69). Zur Bildung aus Platin(IV)-chlorosäure H_2PtCl_6 und Kaliumrhodanid in der Hitze vgl. HE., ME., *Am. J. Sci.* [5] **15**, 487; *C.* **1928** II, 320. Aus der wäßr. Lösung von Tetrachloro-[1.2.3-triamino-propan-monohydrochlorid]-platin(IV) $[Pt\{C_3H_5(NH_2)_2NH_3Cl\}Cl_4] + H_2O$ und Kaliumrhodanid (MANN, *Soc.* **1926**, 2687). Röntgenographische Untersuchung: HE., ME.; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* 1 [1913—1928], 433, 447. D: 2,49 (HE., ME.). — $Rb_2[Pt(SCN)_6]$. *B.* Aus Kaliumplatin(IV)-rhodanid und Rubidiumnitrat (HE., ME., *Am. J. Sci.* [5] **15**, 487; *C.* **1928** II, 320). Rubinrote Platten (aus Alkohol). Röntgenographische Untersuchung: HE., ME.; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* 1 [1913—1928], 447. D: 2,79.

Guanidiniumrhodanid $CH_5N_3 + HSCN$ (H 169; E I 70). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von Dicyandiamid mit Ammoniumrhodanid vgl. WERNER, BELL, *Soc.* **117**, 1134. — $CH_5N_3 + HSCN + PbI_2$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). Mäßig löslich in Aceton. Wird durch Wasser oder Alkohol langsam zerlegt (VOURNASOS, *Z. anorg. Ch.* **155**, 246). — Guanidinsalz der Reineckesäure s. S. 118.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution von Rhodanwasserstoff.

Melam $C_6H_9N_{11}$ (H 169). Zur Konstitution vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 506; REDEMANN, LUCAS, *Am. Soc.* **62** [1940], 843.

Melem $C_6H_6N_{10}$ (H 169). Zur Konstitution vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 506; REDEMANN, LUCAS, *Am. Soc.* **62** [1940], 843.

Melon (Mellon) $[C_2HN_3]_x$ (H 169 als $C_6H_3N_9$ aufgefaßt). Zur Einheitlichkeit, Zusammensetzung und Konstitution vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 506; REDEMANN, LUCAS, *Am. Soc.* **62** [1940], 843. — *B.* Durch Erhitzen von Dicyanamid (F., *Am. Soc.* **44**, 488, 497) und von Dicyandiamid (DAVIS, UNDERWOOD, *Am. Soc.* **44**, 2599). Beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid über den Schmelzpunkt oder mit Wasserdampf auf etwa 250° (GLUUD, KELLER, KLEMPT, *Z. ang. Ch.* **39**, 1071). — Wird durch Wasserdampf bei 500° vollständig in Kohlendioxyd und Ammoniak gespalten (G., K., K., *Z. ang. Ch.* **39**, 1072). Beim Erhitzen mit Natriumamid in einer Ammoniak-Atmosphäre entstehen die Natriumsalze des Tricyanmelamins (Syst. Nr. 3889) (E. C. FRANKLIN, The nitrogen system of compounds [New York 1935], S. 105), des Cyanamids und der Blausäure je nach den Bedingungen in verschiedenen Mengen (F., *Am. Soc.* **44**, 498).

Cyamelon, „Mellonwasserstoff" (Hydromelonic acid) $C_9H_3N_{13}$ (H 169). Zur Konstitution vgl. E. C. FRANKLIN, The nitrogen system of compounds [New York 1935], S. 86; PAULING, STURDIVANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **23**, 615; *C.* **1938** II, 1560; REDEMANN, LUCAS, *Am. Soc.* **61** [1939], 3420; vgl. a. F., *Am. Soc.* **44**, 507. — *B.* Das Natriumsalz entsteht durch allmähliches Eintragen von geschmolzenem Antimon(III)-chlorid in geschmolzenes Natriumrhodanid (BURDICK, *Am. Soc.* **47**, 1489). Ein Hydrat mit $2H_2O$ entsteht wahrscheinlich als amorphes Pulver beim Behandeln des Silbersalzes in Wasser mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung (B.). — $Na_3C_9N_{13} + 5H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (B.). — $K_3C_9N_{13}$. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak bei —33,5°: SMITH, *Am. Soc.* **49**, 2164. — $Ag_3C_9N_{13} + 6NH_3$. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren (B.).

Kohlenstoffnitrid C_3N_4. Über die Bildung beim Erhitzen von Quecksilber(II)-rhodanid vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* **44**, 507.

Isothiocyan-ameisensäure-äthylester, Carbäthoxythiocarbimid $C_4H_5O_2NS = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot N:CS$ (H 174; E I 71). *B.* Beim Erhitzen von N.N-Dicarbäthoxy-thioharnstoff auf den Schmelzpunkt (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 83).

Cyanthiocarbimid, Cyansenföl $C_2N_2S(?) = NC\cdot N:CS(?)$ (H 3, 217). *B.* Entsteht wahrscheinlich neben Dimethylsulfid beim Erhitzen von Methylsenföl mit einer Spur Schwefelsäure (GILLIS, *R.* **39**, 336).

Methylthiocyanat, Methylrhodanid $C_2H_3NS = CH_3\cdot S\cdot CN$ (H 175; E I 71). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von S-Methyl-isothioharnstoff-hydrochlorid auf 160—200° (ARNDT, *B.* **54**, 2242) und von Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-diimid auf 110° (A., MILDE, ECKERT, *B.* **56**, 1977). Durch Erwärmen von Methylbenzylsulfid mit Bromcyan auf 60—70° (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1576). — E: —54,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266). Kp_{762}: 131° (GILLIS, *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 792; *R.* **39**, 332). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Z. El. Ch.* **26**, 74; R. MÜLLER, RASCHKA, WITTMANN, *M.* **48**, 661. Zur molekularen Siedepunktserhöhung (WALDEN, *Ph. Ch.* **55** [1906], 298) vgl. G., *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 789; *R.* **39**, 331. Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red

spectra [Washington 1905], S. 153, 205. Beweglichkeit der Ionen von Tetraäthylammoniumjodid in Methylrhodanid: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 263; *C.* **1928** II, 2430. Elektrische Leitfähigkeit von Tetramethylammoniumrhodanid und Tetramethylammoniumjodid in Methylrhodanid bei 25°: W., *Z. El. Ch.* **26**, 75.

Gleichgewicht des Systems Methylrhodanid-Methylisothiocyanat-Trithiocyanursäuretrimethylester bei Temperaturen zwischen 111° und 180°: GILLIS, *R.* **39**, 335. Beim Stehenlassen über geschmolzenem Calciumchlorid bei 20° bildet sich allmählich ein Niederschlag von Trithiocyanursäure-trimethylester (G., *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 810; *R.* **39**, 337). Zum Übergang in Methylisothiocyanat und Trithiocyanursäure-trimethylester beim Erhitzen mit etwas Schwefelsäure oder mit Cadmiumjodid vgl. G., *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 791, 795; *R.* **39**, 332, 335. Beim Aufbewahren mit Trimethylamin entsteht Tetramethylammoniumrhodanid (LECHER, *A.* **445**, 81).

Äthylthiocyanat, Äthylrhodanid $C_3H_5NS = C_2H_5\cdot S\cdot CN$ (H 175; E I 71). *B.* Neben Methylbromid beim Erwärmen von Methyläthylsulfid mit Bromcyan auf 60—70° (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1575). — E: —85,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266). Kp_{760}: 144,4° (TI., M.). Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red Spectra (Washington 1905], S. 153, 206. Beweglichkeit der Ionen von Tetraäthylammoniumjodid in Äthylrhodanid: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 263; *C.* **1928** II, 2430. — Liefert beim Kochen mit Natriumarsenit in Wasser Natriumcyanid, Äthylmercaptan, Ammoniak und Natriumarsenat (GUTMANN, *B.* **54**, 1410; *Fr.* **66**, 236). Beim Kochen mit Kaliumsulfid in Alkohol entstehen Äthylmercaptan und Kaliumrhodanid (G., *B.* **54**, 1411).

[β-Chlor-äthyl]-thiocyanat, [β-Chlor-äthyl]-rhodanid $C_3H_4NClS = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ (H 176). Gibt bei der Einw. von wäßr. Natriumsulfid-Lösung Äthylensulfid (Syst. Nr. 2362) (DELÉPINE, *C. r.* **171**, 36; *Bl.* [4] **27**, 740).

Propylthiocyanat, Propylrhodanid $C_4H_7NS = C_2H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ (H 177). *B.* Neben Äthylbromid beim Erwärmen von Äthylpropylsulfid mit Bromcyan auf 60—70° (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1575).

Isopropylthiocyanat, Isopropylrhodanid $C_4H_7NS = (CH_3)_2CH\cdot S\cdot CN$ (H 177). *Darst.* Aus Isopropylbromid und Natriumrhodanid in Alkohol (SHRINER, *Org. Synth.* **11** [1931], 92). — Kp: 149—151°.

Butylthiocyanat, Butylrhodanid $C_5H_9NS = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Ammoniumrhodanid und Butylbromid in Alkohol (KAUFMANN, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 1747 Anm.). Neben Propylbromid durch Erwärmen von Propylbutylsulfid mit Bromcyan auf 60—70° (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1575). — Kp_{743}: 184,5—185,5° (K., A.); Kp: 173—175° (v. B., E.). D_4^{25}: 0,9563; $n_D^{21,5}$: 1,4636 (K., A.).

Isobutylthiocyanat, Isobutylrhodanid $C_5H_9NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ (H 177). *B.* Durch Erwärmen von Butylisobutylsulfid mit Bromcyan auf 70°, neben anderen Produkten (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1206). — E: —59,0° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266). Kp_{760}: 175,4° (T., M.). — Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid ergibt Isobutylmercaptan und Äthylisobutylsulfid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2372).

Isoamylthiocyanat, Isoamylrhodanid $C_6H_{11}NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ (H 177). Bei der Reaktion mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid entstehen Äthylisoamylsulfid, Isoamylmercaptan und Diisoamyldisulfid je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2371). Beim Zugeben von 1 Mol Isoamylrhodanid zu 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure bilden sich Benzophenonimid-hydrochlorid und geringe Mengen Benzophenon, Isoamylmercaptan und Isoamylphenylsulfid.

n-Heptylthiocyanat, n-Heptylrhodanid $C_8H_{15}NS = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot S\cdot CN$ (H 177). Beim Behandeln mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther entstehen Äthyl-n-heptyl-sulfid und n-Heptylmercaptan (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2372).

[β-Brom-vinyl]-thiocyanat, [β-Brom-vinyl]-rhodanid, β-Brom-α-rhodan-äthylen $C_3H_2NBrS = CHBr{:}CH\cdot S\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Rhodan auf α.β-Dibrom-äthylen in Benzol im Sonnenlicht (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 150). Aus 1.2.2-Tribrom-1-rhodan-äthan beim Behandeln mit Zink in Alkohol (S., *A.* **443**, 149). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. — Beim Behandeln mit Brom in Benzol unter Belichtung bildet sich 1.2.2-Tribrom-1-rhodan-äthan.

[γ.γ-Dimethyl-allyl]-thiocyanat, [γ.γ-Dimethyl-allyl]-rhodanid $C_6H_9NS = (CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus γ.γ-Dimethyl-allylbromid und Kaliumrhodanid in Wasser (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 181; *C.* **1928** I, 2076). — Kp_{35}: 65—70°. Zersetzt sich bei ca. 180°. D^{20}: 0,9468. n_D^{20}: 1,491.

Thiodiglykol-dirhodanid, β.β'-Dirhodan-diäthylsulfid $C_6H_8N_2S_3$ = $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN)_2$. *B.* Beim Kochen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit Natriumrhodanid in Aceton (STEINKOPF, HEROLD, STÖHR, *B.* **53**, 1011). — Hellgelbe Krystalle. F: 35°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Methanol und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Äthylendithiocyanat, Äthylendirhodanid, 1.2-Dirhodan-äthan $C_4H_4N_2S_2$ = $NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ (H 178). *B.* Entsteht aus Äthylen durch Einw. von Rhodan in Benzol im Sonnenlicht oder ultravioletten Licht (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 153) oder bei gleichzeitiger Einw. von Natriumrhodanid und Chlor in 96%iger Essigsäure (KAUFMANN, OEHRING, *B.* **59**, 193; I. G. Farbenind., D. R. P. 484360; *Frdl.* **16**, 434), von Natriumrhodanid und Brom in 15%iger Salzsäure (K., OE.; I. G. Farbenind.) oder von Quecksilber(II)-rhodanid und Jod in Äther (K., LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 146; *C.* **1923** III, 612; K., D. R. P. 404175; *C.* **1925** I, 295; *Frdl.* **14**, 369). — In 100 cm³ Benzol lösen sich bei 17° 2,08 g, in 100 cm³ Aceton bei 16° etwa 13 g Äthylendirhodanid (S.). — Liefert mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung Äthylensulfid (Syst. Nr. 2362) (DELÉPINE, *C. r.* **171**, 37; *Bl.* [4] **27**, 741; D., ESCHENBRENNER, *Bl.* [4] **33**, 705). — Giftwirkung für Raupen: BRINLEY, *J. agric. Res.* **33**, 182; *C.* **1926** II, 2107.

Propylendithiocyanat, Propylendirhodanid, 1.2-Dirhodan-propan $C_5H_6N_2S_2$ = $CH_3 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ (H 178). *B.* Aus 1.2-Dibrom-propan und Ammoniumrhodanid in siedendem Alkohol (DELÉPINE, JAFFEUX, *C. r.* **172**, 158; *Bl.* [4] **29**, 139).

H 179, Z. 2 v. o. statt „$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH—S \\ CH_2 \cdot S \end{matrix} \Big\rangle C{:}NH + HCl + SnCl_2$"

lies „2$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH—S \\ CH_2 \cdot S \end{matrix} \Big\rangle C{:}NH + 2HCl + SnCl_2$".

[α-Äthyl-äthylen]-dithiocyanat, Butylendirhodanid, 1.2-Dirhodan-butan $C_6H_8N_2S_2$ = $C_2H_5 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-butan und 2 Mol Ammoniumrhodanid in siedendem Alkohol (DELÉPINE, JAFFEUX, *C. r.* **172**, 159; *Bl.* [4] **29**, 141). — Dicke gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp_{18}: 178°. D^{20}: 1,194. Sehr schwer löslich in Wasser. Färbt sich allmählich rot.

Tetramethylendithiocyanat, Tetramethylendirhodanid, 1.4-Dirhodan-butan $C_6H_8N_2S_2$ = $NC \cdot S \cdot [CH_2]_4 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1.4-Dibrom-butan und Kaliumrhodanid oder Ammoniumrhodanid in Alkohol (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3550). — Gelbes Öl. Kp_{14}: 193—195°. — Reagiert mit Thiobenzoesäure unter Bildung von Tetramethylen-bis-dithiocarbamat (S. 156).

[Trimethyläthylen]-dithiocyanat, [Trimethyläthylen]-dirhodanid $C_7H_{10}N_2S_2$ = $NC \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus Trimethyläthylendibromid und Ammoniumrhodanid in siedendem Alkohol (CALINGAERT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 111; *C.* **1922** III, 125). — Kp_6: 65—70°. — Gibt beim Behandeln mit kalter Natriumsulfid-Lösung Trimethyläthylensulfid (Syst. Nr. 2362).

[Tetramethyläthylen]-dithiocyanat, [Tetramethyläthylen]-dirhodanid $C_8H_{12}N_2S_2$ = $NC \cdot S \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Tetramethyläthylendibromid mit Kaliumrhodanid oder Ammoniumrhodanid in Methanol (YOUTZ, PERKINS, *Am. Soc.* **51**, 3510). — Krystalle (aus Alkohol). F: 61°. Schwer löslich in warmem Ligroin, unlöslich in kaltem Petroläther. — Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit Natriumsulfid in wäßr. Methanol Tetramethyläthylensulfid (Syst. Nr. 2362).

Acetylendirhodanid, α.β-Dirhodan-äthylen $C_4H_2N_2S_2$ = $NC \cdot S \cdot CH{:}CH \cdot S \cdot CN$. Das im Gleichgewicht befindliche Gemisch der beiden Stereoisomeren enthält in unverdünntem Zustand und in Benzol-Lösung etwa 20% cis-Form (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 146, 157).

a) Flüssige Modifikation, cis-Form. *B.* Neben der festen Form bei der Einw. von Rhodan auf flüssiges Acetylendijodid in Benzol im Sonnenlicht oder ultravioletten Licht (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 152); entsteht analog bei der Einw. von Rhodan auf Acetylen in Benzol im Licht (S., *A.* **443**, 157). Aus der festen Form beim Belichten der gesättigten Lösung in Benzol in Gegenwart von Rhodan (S., *A.* **443**, 157). Aus niedrigerschmelzendem 1.2-Dibrom-1.2-dirhodan-äthan beim Behandeln mit Zink in Alkohol, neben der festen Form (S., *A.* **443**, 148). — Schwach bräunliche Flüssigkeit. Enthält geringe Mengen der festen Form gelöst. Erstarrt beim Abkühlen auf 0° zu einer Krystallmasse; läßt sich aber auch auf 0° unterkühlen und erstarrt dann beim Reiben unter Steigen der Temperatur auf 15° und schmilzt dann bei 15—17°. $D_4^{16,5}$: 1,332. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol; schwer löslich in heißem Pentan und Hexan. — Färbt sich beim Erhitzen auf 100° dunkel und wird bei noch höherem Erhitzen zersetzt. Lagert sich beim Belichten der Lösung in Benzol in Gegenwart von Rhodan teilweise in die feste Form um; die Reaktion führt zu

einem Gleichgewicht (s. o.). Beim Behandeln mit Brom bildet sich niedrigerschmelzendes 1.2-Dibrom-1.2-dirhodan-äthan. — Erzeugt auf empfindlicheren Stellen der Haut heftiges Brennen.

b) Feste Modifikation, trans-Form. *B.* Bei der Einw. von Rhodan auf festes Acetylendijodid in Benzol im Sonnenlicht (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 152); entsteht neben der flüssigen Form bei analoger Einw. von Rhodan auf flüssiges Acetylendijodid (S., *A.* **443**, 152) und auf Acetylen (S., *A.* **443**, 155), neben anderen Produkten bei analoger Einw. von Rhodan auf Acetylendibromid (S., *A.* **443**, 150). Aus beiden stereoisomeren Formen des 1.2-Dibrom-1.2-dirhodan-äthans beim Behandeln mit Zink in Alkohol (S., *A.* **443**, 148). — Prismen (aus Benzol). F: 97—98,5°. Sublimierbar. 100 cm^3 Benzol lösen bei 17° 2,85 g, 100 cm^3 Aceton bei 16° 13 g; in der Kälte schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in heißem Wasser. — Lagert sich beim Belichten der gesättigten Lösung in Benzol mit Sonnen- oder Quarzquecksilberlicht in Gegenwart von Rhodan teilweise in die flüssige Form um; die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht (s. o.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen über 100° unter Braunfärbung und Entwicklung von Cyanwasserstoff. Liefert mit Brom anfangs in der Kälte, zuletzt bei Zimmertemperatur, höherschmelzendes 1.2-Dibrom-1.2-dirhodan-äthan, in Benzol-Lösung im Sonnenlicht oder im ultravioletten Licht 1.2.2-Tribrom-1-rhodan-äthan, geringe Mengen höherschmelzendes 1.2-Dibrom-1.2-dirhodan-äthan und andere Produkte. — Reizt stark zum Niesen.

Butadiendirhodanid, 1.4-Dirhodan-buten-(2) $C_6H_6N_2S_2$ = NC·S·CH_2·CH:CH·CH_2·S·CN. *B.* Durch Behandeln von 1 Mol 3.4-Dibrom-buten-(1) (E II **1**, 175) oder 1.4-Dibrom-buten-(2) (E II **1**, 177) mit 3 Mol Ammonrhodanid bei 0° oder mit Alkalirhodanid in der Wärme (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3549, 3550). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 82°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in kaltem Äther, sehr schwer löslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 150° (v. B., L.). Liefert beim Erwärmen mit Thiobenzoesäure in Benzol auf dem Wasserbad Buten-(2)-diol-(1.4)-bis-dithiocarbamat H_2N·CS·S·CH_2·CH:CH·CH_2·S·CS·NH_2.

Isoprendirhodanid $C_7H_8N_2S_2$ = CH_2:CH·C(CH_3)(S·CN)·CH_2·S·CN oder NC·S·CH_2·CH:C(CH_3)·CH_2·S·CN. *B.* Bei der Einw. von Brom und Natriumrhodanid auf Isopren in Eisessig bei 5—6° im Dunkeln (BRUSON, CALVERT, *Am. Soc.* **50**, 1736). — Plättchen von schwachem, unangenehmem Geruch (aus Benzol + Ligroin). F: 76—77° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton, Äther und Alkohol, leicht in Eisessig, schwer in Petroläther. — Die Lösungen ziehen auf der Haut Blasen; der Staub erzeugt beim Einatmen einen brechenerregenden metallischen Geschmack.

2.3-Dimethyl-butadien-dirhodanid $C_8H_{10}N_2S_2$ = CH_2:C(CH_3)·C(CH_3)(S·CN)·CH_2·S·CN oder NC·S·CH_2·C(CH_3):C(CH_3)·CH_2·S·CN. *B.* Bei der Einw. von Brom und Kaliumrhodanid auf 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) in Eisessig bei 6° im Dunkeln (BRUSON, CALVERT, *Am. Soc.* **50**, 1737). — Farb- und geruchlose Krystalle (aus Essigester). F: 130° (korr.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, Äther und Aceton, löslich in Benzol, Chloroform und Essigester.

Allylalkoholdirhodanid, Glycerin-α.β-dirhodanhydrin $C_5H_6ON_2S_2$ = HO·CH_2·CH(S·CN)·CH_2·S·CN (H 179). *B.* Aus Allylalkohol und Rhodan in Schwefelkohlenstoff (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 146; *C.* **1923** III, 612; K., D. R. P. 404175; *C.* **1925** I, 295; *Frdl.* **14**, 369).

Chlormethylthiocyanat, Chlormethylrhodanid C_2H_2NClS = CH_2Cl·S·CN. *B.* Aus Chlorbrommethan beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol (DELÉPINE, zit. bei DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **29** [1922], 429). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{40}: 95°; Kp: 185°; D^{15}: 1,37 (DEL.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln (DEL.). — Bei allmählichem Hinzufügen von rauchender Salpetersäure bei 95° erhält man Chlormethansulfonsäure (E II **1**, 647) (DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 430; *C.* **1923** I, 500).

[α.β.β-Tribrom-äthyl]-thiocyanat, [α.β.β-Tribrom-äthyl]-rhodanid, 1.2.2-Tribrom-1-rhodan-äthan $C_3H_2NBr_3S$ = $CHBr_2$·CHBr·S·CN. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Rhodan in Benzol auf α.β-Dibrom-äthylen im Sonnenlicht (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 149). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Brom auf festes α.β-Dirhodan-äthylen, in Benzol im Sonnenlicht oder im ultravioletten Licht (S., *A.* **443**, 148). — Nicht rein erhalten. Schwere Flüssigkeit. — Gibt beim Behandeln mit Zink in Alkohol β-Brom-α-rhodan-äthylen.

[α.β-Dibrom-äthylen]-dithiocyanat, [α.β-Dibrom-äthylen]-dirhodanid, 1.2-Dibrom-1.2-dirhodan-äthan $C_4H_2N_2Br_2S_2$ = NC·S·CHBr·CHBr·S·CN. Zur Konfiguration der beiden Stereoisomeren vgl. SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 147.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Bei der Einw. von Rhodan auf α.β-Dibrom-äthylen in Benzol im Sonnenlicht unter bestimmten Bedingungen (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 150). Aus festem α.β-Dirhodan-äthylen beim Behandeln mit Brom anfangs in der Kälte, zuletzt bei Zimmertemperatur (S., *A.* **443**, 159). — Prismen (aus Benzol). F: 110—111°. 100 cm^3

Benzol lösen bei 16° 2,48 g. Ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Mitteln außer Aceton. — Beim Behandeln mit Zink in Alkohol entsteht festes α.β-Dirhodan-äthylen.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus flüssigem α.β-Dirhodan-äthylen beim Behandeln mit Brom anfangs in der Kälte, zuletzt bei Zimmertemperatur (SÖDERBÄCK, *A.* **443**, 159). — Krystalle (aus Benzol). F: 83,5—84°. 100 cm^3 Benzol lösen bei 16° 8,7 g. — Bei Einw. von Zink in Alkohol entstehen festes und flüssiges α.β-Dirhodan-äthylen (S., *A.* **443**, 148).

Acetonylthiocyanat, Acetonylrhodanid, Rhodanaceton $C_4H_5ONS = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$ (H 179; E I 72). Zur Darstellung aus Chloraceton und Rhodaniden vgl. HANTZSCH, *B.* **60**, 2541; **61**, 1783; TSCHERNIAC, *B.* **61**, 576. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom geringe Mengen 4-Methyl-thiazol (H., *B.* **60**, 2544). Zur Umwandlung in 2-Oxy-4-methyl-thiazol durch Einw. von Salzsäure oder Alkalien vgl. H., *B.* **60**, 2541; **61**, 1783. Bei der Einw. von mit Ammoniak gesättigtem Äther auf Rhodanaceton in Äther entsteht als Hauptprodukt 2-Amino-4-methyl-thiazol (Syst. Nr. 4272) neben geringen Mengen 2-Oxy-4-methyl-thiazol (Syst. Nr. 4272); gelegentlich treten auch geringe Mengen Bis-[4-methyl-thiazolyl-(2)]-amin (Syst. Nr. 4338) auf (H., *B.* **61**, 1778, 1785). Addiert Methylamin in Äther unter Bildung von N-Methyl-S-acetonyl-isothioharnstoff (Syst. Nr. 335) (H., *B.* **61**, 1778, 1784).

„Isomethylrhodim" $[C_4H_5ONS]_4$(?) (E I 72). Ist als S.S.S-Triacetonyl-trithiocyanursäure (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3868) erkannt (HANTZSCH, *B.* **61**, 1780, 1787).

$S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$; N N ; $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot S$ — N — $S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$

Dicyansulfid, Schwefeldicyanid, Rhodancyanid $C_2N_2S = S(CN)_2$ (H 180; E I 72). *B.* Zur Bildung aus Silbercyanid und Dischwefeldichlorid in Äther nach SCHNEIDER (*J. pr.* [2] **32** [1885], 187) vgl. KAUFMANN, *Ar.* **1925**, 676, 686. Neben anderen Produkten beim Aufbewahren von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (K., *Ar.* **1925**, 694, 698). — Liefert in Schwefelkohlenstoff beim Behandeln mit wäßr. Natriumarsenit-Lösung Natriumcyanid, Natriumrhodanid und Natriumarsenat (GUTMANN, *B.* **54**, 1413; *Fr.* **66**, 235). Gibt beim Schütteln mit Triphenylwismut in Äther Diphenylwismutrhodanid, Phenylrhodanid und Wismut(III)-rhodanid (CHALLENGER, WILKINSON, *Soc.* **121**, 93).

Äthyl-cyan-disulfid, Äthylschwefelrhodanid $C_3H_5NS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Äthylmercaptan und Rhodan in Äther in der Kälte (LECHER, WITTWER, *B.* **55**, 1476). — Flüssigkeit von stark reizendem, an Methylarsinoxyd erinnerndem Geruch. $Kp_{1,5}$: 52° (unter teilweiser Zersetzung). Schwerer als Wasser. Löslich in Äther. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, auch in der Kälte, und geht dabei in eine gelbrote Masse über. Ist in äther. Lösung beständiger. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser rasch zersetzt. Löst sich in Alkohol unter Bildung von Rhodanwasserstoff. Gibt mit Eisenpulver Eisen(III)-rhodanid.

Dirhodan, Rhodan $C_2N_2S_2 = NC\cdot S\cdot S\cdot CN$ (E I 72). Literatur: H. P. KAUFMANN, Studien auf dem Fettgebiet [Berlin 1935], S. 43. — *B.* Beim Behandeln von Rhodanwasserstoff mit Chlor oder Brom in Tetrachlorkohlenstoff in Kältemischung (KAU., *Ar.* **1925**, 706). Über Bildung durch Einw. von Brom auf Natriumrhodanid in salzsaurer Lösung vgl. BJERRUM, KIRSCHNER, *Danske Vid. Selsk. Skr.* [8] **5**, 60; *C.* **1920** I, 415; über Bildung bei der Umsetzung von Rhodanwasserstoff mit Jod vgl. KAU., *Ar.* **1925**, 705; vgl. a. LANG, *Z. anorg. Ch.* **120**, 184. Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff mit Chromschwefelsäure (WAGNER, *Z. anorg. Ch.* **168**, 287), mit Mangan(IV)-oxyd oder Blei(IV)-oxyd in Tetrachlorkohlenstoff oder besser mit Blei(IV)-acetat in Eisessig oder Chloroform (KAU., KÖGLER, *B.* **58**, 1554). Durch Elektrolyse gesättigter wäßriger Lösungen von Ammoniumrhodanid sowie methylalkoholischer Lösungen von Ammonium- und Kaliumrhodanid, wobei durch Anlagerung des Rhodans an die Rhodanide Trirhodanide entstehen (KERSTEIN, HOFFMANN, *B.* **57**, 491). — Kryoskopisches Verhalten in Bromoform: LECHER, GOEBEL, *B.* **54**, 2225. Zur Assoziation von Rhodan in konz. Lösungen in Bromoform vgl. LE., GOE.; in Methanol vgl. KE., HO., *B.* **57**, 493. Verflüchtigt sich mit Methanoldämpfen (KE., HO., *B.* **57**, 494).

Haltbarkeit der Lösungen in Brombenzol: WILCOXON, MCKINNEY, BROWNE, *Am. Soc.* **47**, 1920. Ätherische Lösungen sind selbst bei —70° nicht beständig (KERSTEIN, HOFFMANN, *B.* **57**, 495). Haltbarkeit bzw. Veränderungen der 0,1 n-Lösungen von Rhodan in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äthylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Methanol und Eisessig bei wochenlangem Aufbewahren bei 21°: KAUFMANN, *Ar.* **1925**, 692. Veränderungen einer 0,1 n-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bei Siedetemperatur, im Sonnenlicht und im Dunkeln: KAU., LIEPE, *B.* **56**, 2515; KAU., GAERTNER, *B.* **57**, 930. Liefert beim Aufbewahren in Tetrachlorkohlenstoff Schwefeldicyanid (s. o.) und Schwefeldirhodanid (S. 127); letztgenannte Verbindung erhält man auch aus gealterten Lösungen in Schwefelkohlenstoff (KAU., *Ar.* **1925**, 694, 698). Polymerisation beim Aufbewahren von durch Elektrolyse von Ammoniumrhodanid

erhaltenen methylalkoholischen Lösungen: **Ke.**, Ho., *B.* **57**, 494. Eine äther. Lösung von Rhodan oxydiert Natriumarsenit in alkal. Lösung zu Natriumarsenat unter Bildung von Natriumrhodanid (Gutmann, *B.* **56**, 2367; *Fr.* **66**, 235). Mengenverhältnisse an Blausäure, Rhodanwasserstoff und Schwefelsäure bei der Hydrolyse von Rhodan durch Säuren und Alkalien: Lecher, Wittwer, Speer, *B.* **56**, 1109; bei der Hydrolyse mit wäßr. Silbernitrat-Lösung: Kau., *Ar.* **1925**, 700. Kinetik der Hydrolyse bei 13,8° und 18°: Bjerrum, Kirschner, *Danske Vid. Selsk. Skr.* [8] **5**, 60; *C.* **1920** I, 415; vgl. a. Kau., Gaertner, *B.* **57**, 929. Eine Lösung von Rhodan in Chloroform oder Äthylbromid liefert bei Einw. von Chlor in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid unter Kühlung polymeres Rhodanchlorid (S. 127), Rhodantrichlorid (S. 128), Cyanurchlorid und wenig 5.5-Dichlor-3-imino-1.2.4-dithiazolidin (Formel I; Syst. Nr. 4444) (Kau., Liepe, *B.* **57**, 926; Lecher, Joseph, *B.* **59**, 2604). Beim Behandeln der Lösung von Rhodan in Äther oder Benzol mit Chlorwasserstoff entstehen 5.5-Dichlor-3-imino-1.2.4-dithiazolidin, Bis-[5-chlor-1.2.4-thiodiazolyl-(3)]-disulfid (Formel II; Syst. Nr.

```
        Cl2C——NH                 S——N     N——S
I.       |     |           II.   |   ||   |   |
         S·S·C:NH               ClC:N·C·S·S·C·N:CCl
```

4507) und Rhodanwasserstoff (Söderbäck, *A.* **465**, 184, 202; vgl. Sö., *A.* **419**, 306). Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf Rhodan in Äther wird Brom frei (Sö., *A.* **443**, 151); in Lösungsmitteln wie Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform entsteht unter bestimmten Bedingungen 5.5-Dibrom-3-imino-1.2.4-dithiazolidin (Syst. Nr. 4444) neben anderen Produkten (Sö., *A.* **443**, 151; **465**, 187; vgl. Kau., *Ar.* **1925**, 706). In wasserfreien organischen Lösungsmitteln gelöstes Rhodan setzt aus überschüssiger wäßriger Kaliumjodid-Lösung unter Übergang in Kaliumrhodanid quantitativ Jod frei; diese Reaktion dient zur Titration von Rhodan-Lösungen (Kerstein, Hoffmann, *B.* **57**, 492; Kau., Gaertner, *B.* **57**, 929). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine eisgekühlte ätherische Lösung von überschüssigem Rhodan bildet sich Schwefeldirhodanid (S. 127) (Lecher, Wittwer, *B.* **55**, 1481), beim Behandeln von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Schwefelwasserstoff in Wasser entstehen Rhodanwasserstoff und Schwefel (Kau., Gae., *B.* **57**, 932). Die Lösungen von Rhodan in organischen Lösungsmitteln reagieren mit überschüssiger wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung quantitativ nach der Gleichung $(SCN)_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaSCN + Na_2S_4O_6$ (Kau., Gae., *B.* **57**, 931). Liefert mit überschüssigem Ammoniak in Äther unter Kühlung Rhodanamin $H_2N \cdot S \cdot CN$ (S. 128) (Lecher, Wittwer, Speer, *B.* **56**, 1107). Gibt bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure in Äther Ammoniumrhodanid und Stickstoff (Wilcoxon, McKinney, Browne, *Am. Soc.* **47**, 1920). Im Gegensatz zu den Angaben von Söderbäck (*A.* **419** [1919], 302) gibt reines Stickoxyd mit Rhodan in Äther keine Färbung (Lecher, Graf, *B.* **59**, 2601).

Rhodan addiert sich an Äthylen in Äther unter Bildung von Äthylendirhodanid (S. 123) (Kaufmann, Liepe, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 146; *C.* **1923** III, 612; Kau., D. R. P. 404175; *C.* **1925** I, 295; *Frdl.* **14**, 369); reagiert analog mit anderen ungesättigten Verbindungen wie Isobutylen (Kau., *Ar.* **1929**, 265), Acetylen (Söderbäck, *A.* **443**, 155), Isopren, 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) (Bruson, Calvert, *Am. Soc.* **50**, 1736), Styrol, Allylalkohol, Anethol (Kau., Lie.; Kau., D. R. P. 404175), ungesättigten Fettsäuren (Kau., *Ar.* **1925**, 713; *B.* **59**, 1393), Acetessigester (als Enolform), Isosafrol (Kau., Lie., *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 146; *C.* **1923** III, 612; Kau., D. R. P. 404175) und Antipyrin (Kau., Lie., *B.* **56**, 2518; Kau., D. R. P. 404175); eine Übersicht über die Additionsreaktionen s. bei Kaufmann, *B.* **59**, 1391. Rhodan wirkt auch substituierend, so entsteht z. B. aus Thymol 4-Rhodan-5-methyl-2-isopropyl-phenol (Kau., Gaertner, *B.* **57**, 933), aus α-Naphthol 4-Rhodan-naphthol-(1), aus β-Naphthol 1-Rhodan-naphthol-(2) (Kau., Lie., *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 147; *C.* **1923** III, 612), aus Benzalaceton α-Rhodan-α-benzal-aceton, aus Dibenzalaceton α.α'-Dirhodan-α.α'-dibenzal-aceton (Challenger, Bott, *Soc.* **127**, 1040), aus Salicylsäure 5-Rhodan-salicylsäure (Kau., Lie., *B.* **56**, 2518) und aus Benzylanilin N-Benzyl-4-rhodan-anilin (Syst. Nr. 1853) (Kau., Ritter, *Ar.* **1929**, 227). Liefert mit Äthylmercaptan in Äther unter Eiskühlung Äthylschwefelrhodanid (S. 125); reagiert analog mit Phenylmercaptan (Lecher, Wittwer, *B.* **55**, 1476). Beim Behandeln mit Diäthylamin in Äther entsteht Rhodan-diäthyl-amin $(C_2H_5)_2N \cdot S \cdot CN$ (Le., Wi., Speer, *B.* **56**, 1108); reagiert analog mit Benzylamin und Triphenylmethylamin (Jones, Fleck, *Am. Soc.* **50**, 2020). Einw. auf O.N-Diäthyl-hydroxylamin in Äther ergibt N-Rhodan-O.N-diäthyl-hydroxylamin; analog verläuft die Einw. von O.N-Dibenzyl-hydroxylamin (Jo., Fl., *Am. Soc.* **50**, 2022). Die Lösung in Äther liefert beim Schütteln mit Triphenylwismut Diphenylwismutrhodanid, Phenylrhodanid und Wismut(III)-rhodanid (Challenger, Wilkinson, *Soc.* **121**, 93, 101); beim Behandeln mit Tri-α-naphthyl-wismut entstehen α-Naphthylrhodanid und Wismut(III)-rhodanid (Ch., W., *Soc.* **121**, 94, 100).

Vorschlag zur Verwendung von Rhodan zur Vulkanisation von Kautschuk: Le Blanc, Kröger, D. R. P. 408306, 409214; *C.* **1925** I, 1916, 2596. In der Fettanalyse dient Rhodan

zur Bestimmung der Rhodanzahl (KAUFMANN, *B.* **59**, 1391; *Ar.* **1925**, 696, 716; KAU., HANSEN-SCHMIDT, *B.* **60**, 50; KAU., *Z. ang. Ch.* **41**, 21, 1046; H. P. KAUFMANN, Studien auf dem Fettgebiet [Berlin 1935], S. 69). Über die Verwendbarkeit zur titrimetrischen Bestimmung von Verbindungen, die Rhodan leicht durch Additions- oder Substitutionsreaktionen aufnehmen, vgl. KAU., GAERTNER, *B.* **57**, 932; KAU., WOLFF, *B.* **57**, 934; KAU., BARICH, *Ar.* **1929**, 1, 249. — Jodometrische Titration von Rhodan s. S. 126. Bestimmung von Rhodan neben Rhodaniden: KERSTEIN, HOFFMANN, *B.* **57**, 495.

Polyrhodan $(SCN)_x$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 5-Chlor-3-mercapto-1.2.4-thiodiazols $\overset{S\text{——}N}{ClC:N\cdot C\cdot SH}$ (Syst. Nr. 4544) beim Aufbewahren in Aceton, Wasser oder Alkohol (SÖDERBÄCK, *A.* **465**, 191, 205). — Beim Reiben sehr leicht elektrisch werdendes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen über 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sowie in verd. Säuren und verd. Alkalien.

Über die Beziehungen von polymerisiertem Rhodan zu „Pseudoschwefelcyan" (H **3**, 143) vgl. KAUFMANN, *Ar.* **1925**, 705.

Dirhodansulfid, Schwefeldirhodanid, Dicyantrisulfid $C_2N_2S_3 = S(S\cdot CN)_2$. Diese Konstitution wird von KAUFMANN (*Ar.* **1925**, 676, 686; vgl. LECHER, WITTWER, *B.* **55**, 1482) der in H **2**, 89 beschriebenen Verbindung $C_2N_2S_3$ zuerteilt. — *B.* Zur Bildung aus Silbercyanid und Dischwefeldichlorid in Äther nach SCHNEIDER (*J. pr.* [2] **32** [1885], 187) vgl. K., *Ar.* **1925**, 686. Beim Schütteln von Bleirhodanid mit Dischwefeldichlorid in Äther unter Erwärmen, oder besser in Schwefelkohlenstoff (K., *Ar.* **1925**, 687; vgl. dagegen L., GOEBEL, *B.* **55**, 1483, 1489). Neben anderen Produkten aus Rhodan beim Aufbewahren in Tetrachlorkohlenstoff (K., *Ar.* **1925**, 698). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine äther. Lösung von überschüssigem Rhodan bei 0° (L., W., *B.* **55**, 1481). — Farblose Krystalle (aus Äther), die beim Trocknen infolge geringer Zersetzung gelblich werden (L., W.). Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser (L., W.). — Verfärbt und zersetzt sich beim Erhitzen im Wasserbad unter Ausstoßung eines orangeroten Rauches (L., W.). Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser oder durch Alkohol schnell zersetzt (L., W.). Eisenpulver wirkt in trocknem Äther + Benzol nicht ein, in Gegenwart von wenig Wasser entsteht Eisen(III)-rhodanid (L., W.). — Vorschlag zur Verwendung zur Vulkanisation von Kautschuk: LE BLANC, KRÖGER, D. R. P. 409214; *C.* **1925** I, 2596.

Dischwefeldirhodanid, Dicyantetrasulfid, Rhodanschwefel, „Schwefelrhodanür" $C_2N_2S_4 = [NC\cdot S\cdot S-]_2$. *B.* Beim Schütteln von Quecksilber(II)-rhodanid mit Dischwefeldichlorid in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff (LECHER, GOEBEL, *B.* **55**, 1489). — Hellgelbe, zähe Flüssigkeit. Scheidet sich aus Äther bei tiefer Temperatur krystallinisch aus. F: —3,3° (korr.) (LE., GOE.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Bildung einer orangeroten, festen unlöslichen Masse (LE., GOE.). Färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad erst dunkelgelb, dann rötlich und verpufft unter Feuererscheinung und Ausstoßung eines orangeroten Rauchs; diese Zersetzung kann gelegentlich auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen (LE., GOE.). Hydrolyse durch Wasser: LE., GOE., *B.* **55**, 1486. Beim Erhitzen einer Lösung in Chloroform mit alkal. Natriumarsenit-Lösung in einer Druckflasche auf dem Wasserbad entstehen Natriumrhodanid und andere Produkte (GUTMANN, *B.* **56**, 2367; *Fr.* **66**, 240). Bildet mit Eisenpulver unter bestimmten Bedingungen Eisen(III)-rhodanid (LE., GOE.). Gibt mit Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfid, -disulfid und -trisulfid, mit Piperidin in Tetrachlorkohlenstoff Piperidinrhodanid und N.N'-Dithio-di-piperidin $[C_5H_{10}N\cdot S-]_2$ (Syst. Nr. 3038) (LE., GOE.). — Verwendung zur Vulkanisation von Kautschuk: LE BLANC, KRÖGER, D. R. P. 408306, 409214; *C.* **1925** I, 1916, 2596.

Chlorrhodan, Rhodanchlorid CNClS. Über ein aus Rhodan-triphenylmethyl-amin $(C_6H_5)_3C\cdot NH\cdot S\cdot CN$ in Äther mit Chlorwasserstoff erhaltenes Öl von stechendem Geruch, das vielleicht als Rhodanchlorid anzusprechen ist, vgl. JONES, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 2021; vgl. a. BARONI, *R. A. L.* [6] **23** [1936], 872.

Polymeres Rhodanchlorid $[CNClS]_x = [ClS\cdot CN]_x$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform und Benzol bestimmt (LECHER, JOSEPH, *B.* **59**, 2605; vgl. jedoch KAUFMANN, LIEPE, *B.* **57**, 927). — *B.* Durch Einw. von Chlor auf eine Lösung von Rhodan in Chloroform unter Kühlung in Gegenwart von wenig Eisen(III)-chlorid, neben anderen Produkten (KAU., LIE., *B.* **57**, 926; LE., JO., *B.* **59**, 2604). — Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus Chloroform). Färbt sich bei ca. 160—170° gelb, bei ca. 200° orange; zersetzt sich bei höherer Temperatur (LE., JO.). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen indifferenten Lösungsmitteln (LE., JO.); ist nach KAUFMANN, LIEPE ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform, Benzol und Eisessig. — Im Vakuumexsiccator wochenlang haltbar (LE., JO.). Liefert beim Erwärmen mit Wasser oder 0,1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad

Schwefel, Blausäure, Chlorwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Schwefelsäure; bei Einw. von 20%iger warmer Natronlauge entstehen dieselben Produkte sowie Natriumpolysulfid (KAU., LIE.). Beim Behandeln mit Kaliumjodid in Eisessig oder Aceton wird Jod abgeschieden (KAU., LIE.). Gibt beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silber-Lösung Silbersulfid, beim Erwärmen mit Quecksilber(II)-oxyd in ammoniakhaltigem Alkohol Quecksilber(II)-sulfid (LE., JO.). Liefert bei längerem Schütteln mit Diäthylamin in Äther Rhodan-diäthylamin, Diäthylamin-hydrochlorid und andere Produkte (LE., JO.). Beim Erwärmen mit Dimethylanilin auf 80° entstehen 4-Dimethylamino-phenylrhodanid und Dimethylanilin-hydrochlorid (LE., JO.).

Rhodantrichlorid $CNCl_3S = Cl_3S\cdot CN$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (KAUFMANN, LIEPE, *B.* **57**, 928). — *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von Chlor auf eine Lösung von Rhodan in Chloroform in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid unter Kühlung; besser durch Einw. von überschüssigem Chlor auf Rhodan in Äthylbromid unter Kühlung (K., L., *B.* **57**, 926). — Gelbes Öl. Siedet unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei 152—153°; Kp_{20}: 54—56°. Mit indifferenten organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar. — Beim Erwärmen mit Wasser entstehen Schwefel, Rhodanwasserstoff, Blausäure, Chlorwasserstoff und Schwefelsäure; bei Einw. von 10%iger Natronlauge bilden sich außerdem Sulfit, Thiosulfat, Carbonat und andere Produkte. — Riecht stechend und reizt zu Tränen. Die Dämpfe erzeugen beim Einatmen Kopfschmerz und haben schwach narkotische Wirkung.

Nitrosylrhodanid $CON_2S = ON\cdot S\cdot CN$ (E I 73). *B.* Durch Einw. von Äthylnitrit auf eine äther. Lösung von Rhodanwasserstoff in Kohlendioxyd-Atmosphäre bei —78° (LECHER, GRAF, *B.* **59**, 2602). Wurde nicht isoliert. — Die tiefrote ätherische Lösung ist sehr zersetzlich; Nitrosylrhodanid zerfällt schon bei tiefen Temperaturen in Stickoxyd und Rhodan (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 299; L., G.). Geschwindigkeit der Zersetzung einer ätherischen Lösung beim Erwärmen von —78° auf —16°: L., G.

Rhodanamin $CH_2N_2S = NC\cdot S\cdot NH_2$. *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von äther. Rhodan-Lösung zu überschüssiger ätherischer Ammoniak-Lösung (LECHER, WITTWER, SPEER, *B.* **56**, 1107). — Wurde nicht rein erhalten. Ähnlich wie Formaldehyd riechendes Öl. Färbt sich wenig oberhalb 0° rot und verpufft unter Ausstoßung eines orangeroten Rauches. Ist in äther. Lösung im Ammoniakstrom auch bei Zimmertemperatur ziemlich beständig. — Bei der Einw. von Eiswasser auf die ammoniakhaltige Lösung in Äther entsteht eine in Nadeln krystallisierende Verbindung. Hydrolyse durch Säuren und Alkalien: L., W., SP.

[BEHRLE]

Thiokohlensäurediamid, Thioharnstoff, Thiocarbamid $CH_4N_2S = H_2N\cdot CS\cdot NH_2$ bzw. $H_2N\cdot C(SH){:}NH$ (H 180; E I 73). Zur Konstitution vgl. RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1220. — *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Cyanamid in wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (E. MERCK, D. R. P. 452025; *C.* **1928** I, 2306; *Frdl.* **15**, 175). Beim Behandeln von Calciumcyanamid mit Schwefelwasserstoff in Wasser (DE HAËN, UHDE, D. R. P. 408662; *C.* **1925** I, 1806; *Frdl.* **14**, 357) oder mit Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in Wasser (GIUA, DE FRANCISCIS, *Ann. Chim. applic.* **15** [1925], 142). Gleichgewicht der Bildung aus Ammoniumrhodanid s. S. 129. Zur Bildung aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniumcarbonat nach INGHILLERI (*G.* **39** I, 635) vgl. GILFILLAN, *Am. Soc.* **42**, 2078.

Physikalische Eigenschaften.

Röntgenogramm: HENDRICKS, *Am. Soc.* **50**, 2459; DEMÉNY, NITTA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 128; *C.* **1928** II, 1970. Thioharnstoff zeigt keine Piezoelektrizität (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50** [1928], 252). — Löst sich in Wasser bei 13° zu 9,178% (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **56**, 899). Schwer löslich in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe (DE CARLI, *G.* **57**, 352). Löslichkeit in flüssigem Ammoniak: DE C. Verteilung zwischen Wasser und Äther: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Heft 9, S. 9; vgl. WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222** [1929], 645; zwischen Wasser und Olivenöl: WA. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: C., B., *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Heft **9**, S. 10. Adsorption aus wäßr. Lösung an aktivierte Holzkohle: RUFF, *Z. ang. Ch.* **38**, 1166; RUFF, HOHLFELD, *Koll.-Z.* **36**, 33; *C.* **1925** I, 2156; an Tierkohle: WA., *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 647; an Blutkohle bei 25° und 35°: FREUNDLICH, FISCHER, *Ph. Ch.* **114**, 415. Einfluß auf die Quellung der Gelatine in Wasser: v. MORACZEWSKI, HAMERSKI, *Bio. Z.* **208**, 322. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Lösungen in Wasser: RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1227; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10** [1928], 637; vgl. a. DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15** [1927], 271. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßriger, Kaliumchlorid enthaltender Thioharnstoff-Lösung: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 197.

Chemisches Verhalten.

Geschwindigkeit und Gleichgewicht der reversiblen Umwandlung von Thioharnstoff in Ammoniumrhodanid bei 140—180°: KAPPANNA, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 217; *C.* **1927** II, 2141. Gleichgewicht zwischen Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid bei 132°, 156° und 182°, auch in Propylalkohol und Butylalkohol: BURROWS, *Am. Soc.* **46**, 1625. Bei der Oxydation durch Luftsauerstoff in wäßr. Lösung in Gegenwart von Blutkohle bilden sich Schwefel und eine schwefelhaltige, krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 125° bis 126° (FREUNDLICH, FISCHER, *Ph. Ch.* **114**, 413); Geschwindigkeit dieser Reaktion: FR., FI. Über die Reaktion mit salpetriger Säure in wäßr. Lösung vgl. ROSENTHALER, *Bio. Z.* **207**, 300. Thioharnstoff nimmt bei Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch 1 Mol Ammoniak auf, das bei 7,4° wieder abgegeben wird (EPHRAIM, RITTER, *Helv.* **11**, 861). Absorbiert nach KORCZYNSKI, GLEBOCKA (*G.* **50** I, 382) bei 0° 0,5 Mol Schwefeldioxyd unter Bildung einer farblosen Additionsverbindung; nach BALABAN, KING (*Soc.* **1927**, 1873) entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein hellgelbes, ca. $^3/_4$ Mol Schwefeldioxyd enthaltendes Produkt, das an der Luft wieder in die Bestandteile zerfällt. Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid in siedendem Alkohol entsteht Formamidintrisulfid (S. 133) (NAIK, *Soc.* **119**, 1167, 1168). Fällt aus salzsauren Lösungen anorganischer Selenverbindungen Selen aus; beim Behandeln mit konzentrierten salzsauren Lösungen anorganischer Tellurverbindungen entsteht eine krystallisierte, gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 165° (Zers.) (FALCIOLA, *Ann. Chim. applic.* **17**, 357, 359; *C.* **1927** II, 1870).

Thioharnstoff liefert mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur S-[2.4-Dinitro-phenyl]-isothioharnstoff-hydrochlorid (TAYLOR, DIXON, *Soc.* **125**, 246), in siedendem Aceton oder Eisessig 2.4-Dinitro-thiophenol, 2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenylsulfid und 2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenyldisulfid (GIUA, RUGGIERI, *G.* **53**, 343; TAY., D.; TALEN, *R.* **47**, 788), in siedendem Alkohol außerdem noch O-Äthyl-isoharnstoff (G., R.); beim Erhitzen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 90%igem Alkohol im Rohr bis auf 158° erhält man 2.4.2′.4′-Tetranitro-diphenyldisulfid (WILLGERODT, *B.* **10** [1877], 1686); beim Kochen mit 2 Mol 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat in Alkohol bildet sich 2.4.2′.4′-Dinitrodiphenylsulfid als Hauptprodukt (G., R.). Thioharnstoff gibt mit Pikrylchlorid in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur S-Pikryl-isothioharnstoff-hydrochlorid (T., D., *Soc.* **125**, 244, 248), in Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat Dipikrylsulfid und O-Äthyl-isoharnstoff (G., DE FRANCISCIS, *Ann. Chim. applic.* **15**, 139, 143; *C.* **1926** I, 225). Liefert mit 2.4.5-Trinitro-toluol in siedendem Alkohol Bis-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-sulfid und Bis-[4.6-dinitro-3-methyl-phenyl]-disulfid (G., R., *G.* **53**, 293). Thioharnstoff-hydrochlorid reagiert mit Aceton beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder besser in Gegenwart von Phosphoroxychlorid unter Bildung von S-[α-Oxy-isopropyl]-isothioharnstoff (S. 133); bei sehr langem Aufbewahren von Thioharnstoff-hydrochlorid mit wenig mehr als der äquivalenten Menge Aceton wurde eine Verbindung $C_4H_{10}ON_2S$ erhalten, deren Pikrat bei 149—151° schmilzt (TAYLOR, *Soc.* **121**, 2271). Aus Thioharnstoff-hydrochlorid und Benzaldehyd entstehen beim Aufbewahren S-[α-Oxy-benzyl]-isothioharnstoff (Syst. Nr. 637) und eine Verbindung $C_8H_8N_2S$ (zersetzt sich bei 176—177°) (T., *Soc.* **121**, 2269); analoge Isothioharnstoff-Derivate werden mit Acetophenon, Zimtaldehyd und Salicylaldehyd erhalten (T.). Thioharnstoff gibt beim Behandeln mit 4-Chloracetyl-brenzcatechin in siedendem Alkohol 2-Amino-4-[3.4-dioxy-phenyl]-thiazol (Syst. Nr. 4300) (JOHNSON, GATEWOOD, *Am. Soc.* **51**, 1819). Thioharnstoff liefert bei längerer Einw. von Chloressigsäuremethylester in Aceton bei Zimmertemperatur Pseudothiohydantoinsäuremethylester-hydrochlorid (TAYLOR, *Soc.* **117**, 9). Beim Behandeln mit Bromacetylbromid in Eisessig bei Zimmertemperatur entsteht S-Bromacetyl-isothioharnstoff-hydrobromid; in Aceton-Lösung wird Pseudothiohydantoin-hydrobromid gebildet (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 727). Bei der Einw. von Isobutyrylchlorid in Aceton entsteht S-Isobutyryl-isothioharnstoff-hydrochlorid (D., T., *Soc.* **117**, 726). Thioharnstoff gibt mit α-Brom-n-capronsäure oder ihren Estern in heißem Alkohol 5-Butyl-pseudothiohydantoin; reagiert analog mit α-Brom-laurinsäure, α-Brom-myristinsäure, α-Brom-palmitinsäure und α-Brom-stearinsäure (NICOLET, BATE, *Am. Soc.* **49**, 2064). Liefert bei der Einw. von Benzaldehyd und Acetessigester in siedendem Alkohol oder ohne Lösungsmittel bei 110° zwei Formen des 2-Thion-4-methyl-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylesters (Syst. Nr. 3696) (HINKEL, HEY, *R.* **48**, 1282, 1285). Beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Anilin in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf 140° entsteht wenig Phenylharnstoff, während man beim Erhitzen mit o- oder p-Toluidin und Phosphorpentoxyd auf 170° o- bzw. p-Tolylthioharnstoff und andere Produkte erhält (ROY, RÂY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 342; *C.* **1928** I, 489). Liefert mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad 1-Phenyl-4-thio-biuret (Syst. Nr. 1628); bei höherer Temperatur entsteht außerdem N.N′-Diphenyl-harnstoff (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223). Thioharnstoff gibt beim Behandeln mit 2-Chlor-chinolin in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur S-[Chinolyl-(2)]-isothioharnstoff-hydrochlorid, bei Siedetemperatur 2-Mercapto-chinolin (Syst. Nr. 3114) (ROSENHAUER, HOFFMANN, HEUSER, *B.* **62**, 2732). Mit 2-Chlor-chinolin-jodmethylat in

siedendem Alkohol erhält man N-Methyl-thio-α-chinolon (R., H., H.). Durch Einw. von 4-Chlor-2-methyl-chinolin in absol. Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur S-[2-Methyl-chinolyl-(4)]-isothioharnstoff-hydrochlorid, bei Siedetemperatur Bis-[2-methyl-chinolyl-(4)]-sulfid erhalten (R., H., H.). Bei der Umsetzung mit Acetobromglucose in siedendem Toluol entsteht Isothioharnstoff-S-tetraacetyl-d-glucosid (Syst. Nr. 4753 E) (SCHNEIDER, EISFELD, *B.* **61**, 1260). Reagiert mit Fructose bei neutraler Reaktion und Zimmertemperatur (nachgewiesen durch Änderung der Drehung) (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **174**, 469).

Schützt Phloxin vor der Oxydation durch Luftsauerstoff im Licht, wirkt aber im entgegengesetzten Sinne auf Rhodamine (SISLEY, *Bl.* [4] **33**, 1080). Desensibilisierende Wirkung auf Jodsilbergelatineplatten: FRIESER, *Phot. Ind.* **25**, 521; *C.* **1927** II, 203. Verhalten als Vulkanisationsbeschleuniger: NAUNTON, *J. Soc. chem. Ind.* **45** [1926], 377 T.

Biochemisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Physiologisches Verhalten des Thioharnstoffs: P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 556; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1283. Einfluß von Thioharnstoff auf die Keimung von Kartoffeln: DENNY, *C.* **1926** II, 813; v. VELSEN, *C.* **1928** I, 2647. Wirkt schädigend auf das Wachstum der Bohne (E. NICOLAS, G. NICOLAS, *C. r.* **180**, 1288). Aufnahme durch Pilze: IWANOFF, *Bio. Z.* **150**, 116. Wird durch Aspergillus niger sehr langsam angegriffen (RIPPEL, *Bio. Z.* **165**, 473). Einfluß auf die Entwicklung und Lebensfähigkeit von Bakterien: E. NICOLAS, LEBDUSKA, *C. r.* **186**, 1767.

Verwendung von Thioharnstoff zur Herstellung von festen, unlöslichen Kondensationsprodukten: POLLAK, D. R. P. 418055; *Frdl.* **15**, 1155; D. R. P. 437533; *Frdl.* **15**, 1157.

Farbreaktion mit Phosphormolybdänsäure in ammoniakalischer Lösung: BALABAN, KING, *Soc.* **1927**, 1874. Zur Farbreaktion mit Benzophenonchlorid vgl. MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 1069; Ж. **59**, 586. — Nachweis durch Überführung in Silbersulfid und Cyanamidsilber durch Behandeln mit überschüssiger, ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung: ANDREASCH, *M.* **45**, 10. Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 430. — Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 565. — Zur Bestimmung nach REYNOLDS, WERNER (*Soc.* **83**, 7) vgl. GILFILLAN, *Am. Soc.* **42**, 2077.

Additionelle Verbindungen und Salze des Thioharnstoffs.

$2CH_4N_2S + SO_2$. Farblos (KORCZYNSKI, GLEBOCKA, *G.* **50** I, 382). — $CH_4N_2S + 4H_2TeO_4$. Pulver. Löslich in Alkalilauge; unlöslich in Wasser und Mineralsäuren (GREENBAUM, *Am. J. Pharm.* **100**, 634; *C.* **1929** I, 773).

$2CH_4N_2S + CuNO_2 + H_2O$. Zur Konstitution vgl. CONTARDI, DANSI, *G.* **57**, 805. Nicht rein erhalten. Krystalle (C., D., *G.* **57**, 813). — $CH_4N_2S + CuNO_2 + {}^1/_2 H_2O$. Zur Konstitution vgl. CONTARDI, DANSI, *G.* **57**, 805. *B.* Aus Kupfer(II)-nitrit und Thioharnstoff in Wasser bei 0° (C., D., *G.* **57**, 810). Aus $3CH_4N_2S + CuCl$ und Natriumnitrit in Wasser (C., D.). Gelblicher Niederschlag. Gibt beim Kochen mit Wasser Cyanamid. — $[Cu_2(CH_4N_2S)_5](CON)_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 135° (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 149). Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung von Kupfer(I)-sulfid. — Über ein komplexes Silbersalz vgl. PAWELKA, *Z. El. Ch.* **30**, 184. — $[Au(CH_4N_2S)_2]NO_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 155° (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1928**, 153). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Lichtempfindlich.

$4CH_4N_2S + CaCl_2$. Prismen. F: 175—177° (GREENBAUM, *J. am. pharm. Assoc.* **18**, 786; *C.* **1929** II, 2344). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. — $6CH_4N_2S + CaI_2$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GR.). Giftigkeit für Kaninchen und Ausscheidungsverhältnisse: GR., RAIZISS, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **30**, 412, 423; *C.* **1927** I, 2924.

$[Cr_3(OH)_2(CH_3 \cdot CO_2)_6(CH_4N_2S)_3]Cl + 3H_2O$. Dunkelgrüne Prismen (aus Wasser). Verwittert an der Luft (WEINLAND, HACHENBURG, *Z. anorg. Ch.* **126**, 301). Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6** [1928], 487. — $[Cr_3(OH)_2(CH_3 \cdot CO_2)_6(CH_4N_2S)_3]ClO_4 + 2H_2O$. Prismen oder Pyramiden (aus Wasser) (WEI., H.). — $[Cr_3(OH)_2(CH_3 \cdot CO_2)_6(CH_4N_2S)_3]NO_3 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Oktaeder (aus Wasser) (WEI., H.).

$[Os(CH_4N_2S)_6]Cl_3 \cdot OH$. Bräunlichrote Tafeln; leicht löslich in Wasser mit roter Farbe (TSCHUGAJEW, *Z. anorg. Ch.* **148**, 66). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: TSCH. Elektrische Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung: TSCH.

Methylen-bis-thioharnstoff $C_3H_8N_4S_2 = (H_2N \cdot CS \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Beim Verseifen von Methylen-bis-[ω-acetyl-thioharnstoff] durch Kalilauge (DIELS, LICHTE, *B.* **59**, 2781; E. MERCK, D. R. P. 479349; *C.* **1929** II, 1431; *Frdl.* **16**, 2909). — Nadeln (aus Aceton).

F: 152° (D., L.). Leicht löslich in Wasser (D., L.). — Geht beim Aufbewahren in konz. Salzsäure in 2.4-Dithion-hexahydro-1.3.5-triazin (Syst. Nr. 3888) über (D., L.; MERCK).

Trimerer Methylenthioharnstoff $(C_2H_4N_2S)_3$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Anilin bestimmt worden (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 685). — *B.* Beim Erhitzen von trimerem Methylendithiocarbamidsäure-methylester (S. 156) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 90° (L., G.). — Krystalle (aus Wasser). F: 181°. Die Schmelze ist orange. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

Polymerer Methylenthioharnstoff $(C_2H_4N_2S)_x$ (vgl. H 3, 182; E I 3, 74). Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 176; *C.* **1929** I, 22.

N.N'-Bis-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-thioharnstoff, Dichloralthioharnstoff $C_5H_6O_2N_2Cl_6S$ = CS[NH·CH(OH)·CCl_3]$_2$ (E I 77). *B.* Aus Thioharnstoff und Chloral beim Erhitzen (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 7; *C.* **1926** I, 68). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 150—151° (Zers.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig N.N'-Bis-[β.β-dichlor-äthyl]-thioharnstoff (Syst. Nr. 336).

Acetylthioharnstoff $C_3H_6ON_2S$ = H_2N·CS·NH·CO·CH_3 (H 191; E I 77). *B.* Zur Bildung aus Thioharnstoff und Acetanhydrid vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 724; HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2482. Zur Bildung durch partielle Verseifung von N.N'-Diacetyl-thioharnstoff vgl. H. Aus halogenwasserstoffsauren Salzen von S-Acetyl-isothioharnstoff beim Behandeln mit Pyridin oder Aceton, auch in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (D., T.). — F: 167° (H.). Löst sich unzersetzt in kalter verdünnter Natronlauge (H., *B.* **58**, 2481). — $4C_3H_6ON_2S + CaCl_2$. Etwas hygroskopische Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (GREENBAUM, *J. am. pharm. Assoc.* **18**, 785, 786; *C.* **1929** II, 2344). — Verbindung mit Calciumjodid: GR., *J. am. pharm. Assoc.* **18**, 786, 789.

Methylen-bis-[ω-acetyl-thioharnstoff] $C_7H_{12}O_2N_4S_2$ = CH_2(NH·CS·NH·CO·CH_3)$_2$. *B.* Beim Behandeln von Acetylthioharnstoff in konz. Schwefelsäure mit 40%iger Formaldehyd-Lösung bei —15° (DIELS, LICHTE, *B.* **59**, 2781; E. MERCK, D.R.P. 479349; *C.* **1929** II, **1431**; *Frdl.* **16**, 2909). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (D., L.; MERCK). — Liefert bei kurzem Kochen mit 33%iger Kalilauge Methylen-bis-thioharnstoff und andere Produkte (D., L.).

N.N'-Diacetyl-thioharnstoff $C_5H_8O_2N_2S$ = CS(NH·CO·CH_3)$_2$ (E I 77). *B.* Zur Bildung aus Thioharnstoff und Acetanhydrid vgl. LECHER, SIEFKEN, *A.* **456**, 199; vgl. a. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 726. Aus Acetylthioharnstoff und Acetanhydrid auf dem Dampfbad (HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2485). — F: ca. 150° (Zers.) (L., S.). Löst sich unzersetzt in kalter verdünnter Natronlauge (H., *B.* **58**, 2481). Reagiert in verdünnter wäßriger Lösung neutral gegen Bromthymolblau (L., S.). Zersetzt sich merklich schon bei 108—115° (L., S.). Beim Behandeln mit feuchtem Quecksilberoxyd in siedendem Aceton entsteht N.N'-Diacetylharnstoff (L., S.). Bei der Einw. von Anilin bzw. p-Toluidin auf dem Wasserbad entstehen Acetanilid bzw. Acet-p-toluidid und Acetylthioharnstoff (H.).

Verbindung mit Acetylthioharnstoff $C_5H_8O_2N_2S + C_3H_6ON_2S$. Zur Konstitution vgl. HUGERSHOFF, *B.* **58**, 2479; LECHER, SIEFKEN, *A.* **456**, 197. — Gelbe, prismatische Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 154° (H., *B.* **58**, 2477, 2483), 151—152° (korr.) (L., S., *A.* **456**, 200). Zersetzt sich bei 180° (H.).

Isobutyrylthioharnstoff $C_5H_{10}ON_2S$ = H_2N·CS·NH·CO·CH(CH_3)$_2$. *B.* Beim Erhitzen von S-Isobutyryl-isothioharnstoff-hydrochlorid auf 120—130° (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 726). — Blättchen (aus Wasser). F: 111—112°.

Carbomethoxythioharnstoff, β-Thioallophansäure-methylester $C_3H_6O_2N_2S$ = H_2N·CS·NH·CO_2·CH_3 (H 191). *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von N.N-Dicarbomethoxy-thioharnstoff (s. u.) mit Salzsäure (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 84). — Liefert mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Calciumcarbonat in siedendem Alkohol N[2] (oder 3)-Carbomethoxy-pseudothiohydantoin (Syst. Nr. 4298), mit Chloracetylchlorid in siedendem Benzol das Hydrochlorid dieser Verbindung (D., K., *Soc.* **117**, 74, 79).

Carbäthoxythioharnstoff, β-Thioallophansäure-äthylester $C_4H_8O_2N_2S$ = H_2N·CS·NH·CO_2·C_2H_5 (H 191; E I 77). *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von N.N-Dicarbäthoxy-thioharnstoff (S. 132) mit Salzsäure (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 81, 84).

Guanylthioharnstoff, β-Thio-allophansäure-amidin $C_2H_6N_4S$ = HN:C(NH_2)·NH·CS·NH_2 bzw. desmotrope Form (H 191; E I 77). *B.* Zur Bildung aus Dicyandiamid beim Erwärmen mit Schwefelwasserstoff in Wasser vgl. SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1402. — Das Carbonat gibt beim Erwärmen mit Äthylbromid auf dem Wasserbad S-Äthyl-N-guanyl-isothioharnstoff (S. 132). — Carbonat. Krystalle (aus Wasser).

N.N-Dicarbomethoxy-thioharnstoff $C_5H_8O_4N_2S$ = H_2N·CS·N(CO_2·CH_3)$_2$. *B.* Neben Thioharnstoff beim Aufbewahren von S-Carbomethoxy-isothioharnstoff-carbonat (S. 133)

(Dixon, Kennedy, *Soc.* **117**, 84). — Tafeln. F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Aceton, Benzol und Petroläther. — Die alkoh. Lösung gibt beim Behandeln mit Salzsäure Carbomethoxythioharnstoff.

N.N-Dicarbäthoxy-thioharnstoff $C_7H_{12}O_4N_2S = H_2N\cdot CS\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben Thioharnstoff beim Aufbewahren von S-Carbäthoxy-isothioharnstoff-carbonat (S. 133), besonders in Gegenwart von Wasser (Dixon, Kennedy, *Soc.* **117**, 82). — Tafeln. F: 97° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol; unlöslich in verd. Salzsäure. — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht Carbäthoxythiocarbimid. Die alkoh. Lösung liefert beim Behandeln mit Salzsäure Carbäthoxythioharnstoff. Gibt bei der Einw. von konz. Alkalilauge Iminodicarbonsäure-diäthylester und Alkalirhodanid.

S-Methyl-isothioharnstoff $C_2H_6N_2S = H_2N\cdot C(S\cdot CH_3){:}NH$ (H 192; E I 77). *B.* Aus Cyanamid und Methylmercaptan in Äther (Arndt, *B.* **54**, 2239). — Darstellung des Sulfats aus Thioharnstoff und Dimethylsulfat: A., *B.* **54**, 2237; Shildneck, Windus, *Org. Synth.* **12** [1932], 52. Herstellung von freiem S-Methyl-isothioharnstoff aus dem Hydrochlorid durch Umsetzung mit Natriummethylat in Methanol: Arndt. — Blättchen (aus Aceton). F: 79° (Zers.). (A.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther (A.). Die Lösung in Wasser reagiert alkalisch (A.).

S-Methyl-isothioharnstoff läßt sich im verschlossenen Gefäß im Eisschrank 1—2 Tage aufbewahren; bei längerem Aufbewahren, beim Schmelzen und beim Erwärmen der Lösungen in Wasser oder Natronlauge entstehen Methylmercaptan und Dicyandiamid; das Hydrochlorid und das Sulfat sind dagegen in siedender wäßriger Lösung beständig (Arndt, *B.* **54**, 2242). Aus wäßr. Lösungen der Salze fällt ammoniakalische Silbernitrat-Lösung Silbermercaptid und Cyanamidsilber, alkal. Bleiacetat-Lösung Bleimercaptid (Taylor, *Soc.* **117**, 7). Das Sulfat liefert beim Kochen mit Anilin unter vermindertem Druck Phenylguanidin und Methylmercaptan (Smith, *Am. Soc.* **51**, 477). Das Hydrojodid gibt beim Behandeln mit Phenylisocyanat in konz. Kalilauge S-Methyl-N.N'-bis-anilinoformyl-isothioharnstoff (Syst. Nr. 1628) (Lakra, Dains, *Am. Soc.* **51**, 2223). Bei Einw. von Äthylendiamin-hydrat auf das Hydrojodid in Alkohol oder auf das Sulfat in Wasser entsteht Äthylendiguanidin (Syst. Nr. 343) (Schenck, Kirchhof, *H.* **155**, 310; **158**, 100). Beim Kochen des Sulfats mit Piperazin in Wasser entsteht N.N'-Diguanyl-piperazin (Syst. Nr. 3460) (Piovano, *G.* **58**, 248).

Hydrochlorid $C_2H_6N_2S + HCl$. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160—200° unter Bildung von Methylrhodanid, Ammoniumchlorid und anderen Produkten (Arndt, *B.* **54**, 2242). — Sulfat $2C_2H_6N_2S + H_2SO_4$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 244° (Zers.) (A.). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (A.; Piovano, *G.* **58**, 246). Löst sich in verd. Salzsäure leichter als in Wasser (A.). — Chloracetat $C_2H_6N_2S + C_2H_3O_2Cl$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 157° (Taylor, *Soc.* **117**, 7). — Dichloracetat $C_2H_6N_2S + C_2H_2O_2Cl_2$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165° (T., *Soc.* **117**, 10). — Trichloracetat $C_2H_6N_2S + C_2HO_2Cl_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 187° (T.).

S-Äthyl-isothioharnstoff $C_3H_8N_2S = H_2N\cdot C(S\cdot C_2H_5){:}NH$ (H 192; E I 78). *B.* Zur Bildung aus Thioharnstoff und Äthylbromid vgl. Schotte, Priewe, Roescheisen, *H.* **174**, 146. — Das Hydrobromid gibt beim Erwärmen mit Anilin in Gegenwart von wenig Wasser oder Pyridin auf 100° hauptsächlich Phenylguanidin und N.N'-Diphenyl-guanidin, weniger Guanidin und Ammoniumbromid (Sch., P., R., *H.* **174**, 126, 164). Das Hydrobromid gibt bei längerem Behandeln mit d-Arginin in Wasser und anschließendem, kurzem Erhitzen der mit Salzsäure versetzten Lösung auf dem Wasserbad opt.-akt. 5-Oxo-2-imino-4-[γ-guanidino-propyl]-imidazolidin (Syst. Nr. 3774) (Zervas, Bergmann, *B.* **61**, 1201). — $C_3H_8N_2S + HBr$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Sch., P., R.). — Pikrat $C_3H_8N_2S + C_6H_3O_7N_3$. F: 186° (Sch., P., R.).

E I 78, Z. 30 v. o. streiche: „und 4.4'-Dioxy-2.2'-diäthylthio-dipyrimidyl-(5.5')“.

S-Äthyl-N.N' (oder N.N)-diacetyl-isothioharnstoff $C_7H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot CO\cdot N{:}C(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ oder $HN{:}C(S\cdot C_2H_5)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid und Acetylchlorid in Pyridin (Schering-Kahlbaum A.G., D. R. P. 456098; *Frdl.* **16**, 2512). — Öl. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Wasser. — Entwickelt bei Einw. von primären und sekundären Aminen Äthylmercaptan.

S-Äthyl-N-guanyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_4S = HN{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot C(S\cdot C_2H_5){:}NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus dem Carbonat des Guanylthioharnstoffs in siedendem Äthylbromid (Slotta, Tschesche, *B.* **62**, 1402). — Das Hydrobromid liefert beim Behandeln mit Äthylendiamin in Wasser 1.1'-Äthylen-bis-biguanid (Syst. Nr. 343); analog reagieren Hexamethylendiamin und Dekamethylendiamin. Beim Behandeln mit β-Oxy-äthylamin in Wasser entsteht 1-[β-Oxy-äthyl]-biguanid (Syst. Nr. 353); analog reagiert β-Mercapto-äthylamin. — $C_4H_{10}N_4S + HBr$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 166°. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aceton.

S-Äthyl-N.N′ (oder N.N)-dicarbäthoxy-isothioharnstoff $C_9H_{16}O_4N_2S = C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot N:C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $HN:C(S \cdot C_2H_5) \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid und Chlorameisensäureäthylester in Pyridin (Schering-Kahlbaum A.G., D. R. P. 456098; *Frdl.* **16**, 2512). — F: ca. 45°. Schwer löslich in Äther.

S-[α-Oxy-isopropyl]-isothioharnstoff, Thiocarbamidaceton $C_4H_{10}ON_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Aus Thioharnstoff und Aceton beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder besser in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (TAYLOR, *Soc.* **121**, 2271). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Aceton. — Das Pikrat $C_4H_{10}ON_2S + C_6H_3O_7N_3$ zersetzt sich bei 193—194°.

S-Acetyl-isothioharnstoff $C_3H_6ON_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ (H 194). *B.* Zur Bildung der Hydrohalogenide aus Thioharnstoff und Acetylhalogenid in Aceton vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 724. Das Pikrat entsteht aus Thioharnstoff beim Behandeln mit Pikrinsäure in Acetanhydrid oder mit Pikrylacetat in Eisessig bei Gegenwart von Acetanhydrid (D., T., *Soc.* **117**, 726). — Die Umwandlung in Acetylthioharnstoff (H 194) erfolgt auch beim Kochen des Hydrochlorids mit Aceton allein oder in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat oder beim Aufbewahren des Hydrochlorids in Pyridin-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Anilin entsteht Acetanilid. — $C_3H_6ON_2S + HI$. Krystalle. F: ca. 106° (Zers.).

S-Chloracetyl-isothioharnstoff $C_3H_5ON_2ClS = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot CH_2Cl$. — $C_3H_5ON_2ClS + HBr$. *B.* Aus Thioharnstoff und Chloracetylbromid in Eisessig (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 727). Prismen. Zersetzt sich bei 110—112°. Wird durch Wasser in Thioharnstoff, Bromwasserstoffsäure und Chloressigsäure zerlegt. Geht in wasserfreiem Aceton in Pseudothiohydantoin-hydrochlorid über.

S-Bromacetyl-isothioharnstoff $C_3H_5ON_2BrS = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot CH_2Br$. — $C_3H_5ON_2BrS + HBr$. *B.* Aus Thioharnstoff und Bromacetylbromid in Eisessig (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 727). Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Geht in wasserfreiem Aceton in Pseudothiohydantoin-hydrobromid über.

S-Isobutyryl-isothioharnstoff $C_5H_{10}ON_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. — $C_5H_{10}ON_2S + HCl$. *B.* Aus Thioharnstoff und Isobutyrylchlorid in Aceton (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **117**, 726). Nadeln. F: 115—117° (Zers.). Gibt beim Erhitzen auf 120—130° Isobutyrylthioharnstoff.

S-Carbomethoxy-isothioharnstoff $C_3H_6O_2N_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 194). Das Carbonat zerfällt beim Aufbewahren in Thioharnstoff und N.N-Dicarbomethoxy-thioharnstoff (S. 131) (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 84). Das Hydrochlorid liefert in wäßr. Lösung bei längerem Aufbewahren S-Methyl-isothioharnstoff. — Carbonat. F: 62,5—63,5°. — Pikrat. F: 207—210°.

S-Carbäthoxy-isothioharnstoff $C_4H_8O_2N_2S = HN:C(NH_2) \cdot S \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 194). Das Carbonat zerfällt beim Aufbewahren, besonders in Gegenwart von Wasser, in Thioharnstoff und N.N-Dicarbäthoxy-thioharnstoff (S. 132) (DIXON, KENNEDY, *Soc.* **117**, 81, 83). — Carbonat. Nach Carbäthoxythiocarbimid riechende Tafeln. F: 59—60° (Zers.). Löslich in Wasser. — Pikrat. F: 150—151°.

Bis-[imino-amino-methyl]-disulfid, Formamidindisulfid $C_2H_6N_4S_2 = [HN:C(NH_2)]_2S_2$ (H 194; E I 78). Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Diäthylamin-Lösung N.N-Diäthyl-guanidin (FROMM, *A.* **447**, 290). Beim Behandeln des Nitrats mit Anilin auf dem Wasserbad entstehen Thioharnstoff und Phenylguanidin.

Bis-[imino-amino-methyl]-trisulfid, Formamidintrisulfid, Sulfidodithiocarbamid $C_2H_6N_4S_3 = [HN:C(NH_2)]_2S_3$. — $C_2H_6N_4S_3 + 2HCl$. *B.* Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid auf Thioharnstoff in siedendem Alkohol (NAIK, *Soc.* **119**, 1168). — Hellgelb. F: 176—177° (Zers.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Wasser und bei der Einw. von Alkalilaugen oder Silbernitrat-Lösung.

Hydrazin- und Diimid-Derivate der Monothiokohlensäure.

Hydrazin-N.N′-bis-[monothiocarbonsäure-S-methylester] $C_4H_8O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazin und Chlorthioameisensäure-S-methylester (ARNDT, MILDE, ECKERT, *B.* **56**, 1981). Aus Diimid-bis-[monothiocarbonsäure-S-methylester] (S. 138) beim Behandeln mit verd. Natronlauge, neben anderen Produkten (A., M., E., *B.* **56**, 1983). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Löst sich unzersetzt in verd. Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen auf 200° unter Mercaptan-Entwicklung ein glasiges Produkt. Liefert bei der Oxydation mit 60—66%iger Salpetersäure Diimid-bis-[monothiocarbonsäure-S-methylester]. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Methylmercaptan, Hydrazin und Kohlensäure.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-[thiocarbonsäure-O-äthylester], Semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester $C_4H_9O_2N_3S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid und Semicarbazid in Alkohol (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 80; *C.* **1929** I, 2780). — Nadeln (aus Wasser). F: 161°. Löslich in verd. Mineralsäure und Alkalilauge. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Alkohol, Kohlenoxysulfid und Semicarbazid.

Hydrazinthiocarbonsäureamid, Thiosemicarbazid $CH_5N_3S = H_2N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 195; E I 79). Vereinigt sich mit β-Nitro-styrol in Alkohol zu 1-[β-Nitro-α-phenyl-äthyl]-thiosemicarbazid (WORRALL, *Am. Soc.* **49**, 1604). Bei der Einw. von ω-Brom-acetophenon in siedendem Alkohol entstehen 2-Hydrazono-4-phenyl-Δ^4-thiazolin (Syst. Nr. 4279) und 2-Imino-5-phenyl-2.3-dihydro-1.3.4-thiodiazin (Syst. Nr. 4548) (BOSE, *J. indian chem. Soc.* **1**, 56; *C.* **1925** I, 528). Gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Natronlauge und Einw. von Alkohol auf das Reaktionsprodukt oder beim Erwärmen mit Benzoylchlorid 4-Benzoyl-3-phenyl-1.2.4-triazolthion-(5) (Syst. Nr. 3876) (FROMM, *A.* **447**, 303). Mit Chlorameisensäureäthylester in siedendem Alkohol entsteht 1-Carbäthoxy-thiosemicarbazid (FR., NEHRING, *B.* **56**, 1374); bei Ausführung der Reaktion in Benzol wurde einmal eine Verbindung $C_7H_{13}O_5N_3$ vom Schmelzpunkt 130° erhalten (F., N.). Reagiert mit Harnstoff beim Erhitzen auf 125—130° unter Bildung von Monothiourazol (Syst. Nr. 3888) und 3.5-Endoxy-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 4671) (GUHA, SEN, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 50; *C.* **1927** II, 432). Thiosemicarbazid liefert beim Schütteln mit Chlorthioameisensäure-S-methylester in heißem Wasser Hydrazin-N-[thiocarbonsäure-S-methylester]-N'-thiocarbonsäureamid (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 348). Gibt beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in heißer alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz der Hydrazin-N-thiocarbonsäureamid-N'-dithiocarbonsäure (S. 157) (A., BIELICH, *B.* **56**, 2280; G., *Am. Soc.* **44**, 1516). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und Wasser im Rohr auf 150° entstehen 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin und wenig 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560) (G.). Gibt mit Chlordithioameisensäuremethylester in Wasser Hydrazin-N-thiocarbonsäureamid-N'-dithiocarbonsäure-methylester (S. 158) (A., B.). Liefert beim Behandeln mit Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid in kochendem Alkohol Thiosemicarbazidcarbonsäure-(1)-äthylester (G., DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 80; *C.* **1929** I, 2780). Thiosemicarbazid liefert beim Kochen mit Anilin 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888), 2.5-Bis-phenylimino-1.3.4-thiodiazolidin und andere Produkte (MAZURE-WITSCH, *Bl.* [4] **41**, 644, 648, 1072; Ж. **59**, 27, 579; **62**, 1137; vgl. ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 344, 354). Bei kurzem Kochen mit Phenylsenföl in wäßr. Alkohol entsteht Hydrazin-N-thiocarbonsäureamid-N'-thiocarbonsäureanilid (Syst. Nr. 1637d) (A., M., TSCH., *B.* **55**. 352). Beim Kochen mit o-Toluidin entstehen 4-o-Tolyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (oder 5-o-Tolylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin?) und andere Produkte; analog verhalten sich m-Toluidin und p-Toluidin (M., *Bl.* [4] **41**, 650, 1073; Ж. **59**, 27, 579; **62**, 1137). Beim Kochen mit Benzylamin erhält man N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff und andere Produkte (M., *Bl.* [4] **41**, 660; Ж. **59**, 64). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem 2-Amino-phenylhydrazin auf 180—200° 1.5-o-Phenylen-thiocarbohydrazid (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4117) (G., DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 51; *C.* **1926** II, 213). — Wirkung von Thiosemicarbazid auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 177; *C.* **1929** I, 22.

NH NH
CS
NH·NH

Beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid entsteht eine hellgrüne Lösung, die beim Sieden erst rot, dann braun wird (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 1069; Ж. **59**, 586). — Prüfung auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 567. Jodometrische Bestimmung durch längere Einw. von Jod in Natriumdicarbonat-Lösung, wobei 10 Atome, oder in verd. Natronlauge, wobei 12 Atome Jod verbraucht werden: GAFFRE, *J. Pharm. Chim.* [8] **9**, 19; *C.* **1929** I, 2087.

Aceton-thiosemicarbazon $C_4H_9N_3S = (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 195). *B.* Zur Bildung aus Thiosemicarbazid und Aceton vgl. WILSON, BURNS, *Soc.* **121**, 873. — Beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in verd. Alkohol entsteht 2.5-Bis-isopropylidenhydrazino-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4560) (DE, ROY-CHOUDHURY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 277; *C.* **1928** II, 1442). Die Natriumverbindung liefert bei der Einw. von Äthylbromid in Alkohol Aceton-[S-äthyl-isothiosemicarbazon] (S. 137) (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2529); analog entsteht bei der Umsetzung mit Benzylchlorid in Alkohol Aceton-[S-benzyl-isothiosemicarbazon] (Syst. Nr. 528) (WILSON, BURNS, *Soc.* **121**, 873). Die Natriumverbindung liefert beim Schütteln mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol die Verbindung $C_6H_{13}N_3S$ (S. 135) (W., BU.). Beim Behandeln der Natriumverbindung mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol entsteht 2.4-Dioxo-thiazolidin-isopropylidenhydrazon-(2) (Syst. Nr. 4298); bei der Reaktion mit α-Brom-propionsäure-äthylester bildet sich 2.4-Dioxo-5-methyl-thiazolidin-isopropylidenhydrazon-(2); analog reagieren α-Brom-buttersäure-äthylester und Phenylbromessigsäureäthylester (W., BU., *Soc.* **121**, 875; **123**, 801). Aceton-thiosemicarbazon gibt beim Erhitzen

mit Anilin in Toluol auf 120—135° Aceton-[4-phenyl-thiosemicarbazon] (Syst. Nr. 1637d) (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2532); analog reagieren n-Heptylamin, Benzylamin und α-Phenäthylamin (B., B., W.). Aus Aceton-thiosemicarbazon und β-Naphthylamin in Toluol bei 125—130° bilden sich Aceton-[4-β-naphthyl-thiosemicarbazon] und 2.5-Bis-β-naphthyl-imino-1.3.4-thiodiazolidin(?) (Syst. Nr. 4560) (B., B., W., *Soc.* **1927**, 2530). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Toluol auf 135° Aceton-phenylhydrazon und Thiosemicarbazid (BAIRD, W., *Soc.* **1927**, 2117). — $NaC_4H_8N_3S$. Pulver; löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (W., BURNS, *Soc.* **121**, 873). — $AgC_4H_8N_3S$. Wurde nicht rein erhalten. Lichtempfindlicher Niederschlag (W., BURNS, *Soc.* **121**, 873).

Verbindung $C_8H_{13}N_3S$. Zur Konstitution vgl. WILSON, BURNS, *Soc.* **121**, 872. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt (W., B.). — *B.* Aus der Natriumverbindung des Aceton-thiosemicarbazons und Chlorameisensäureäthylester in Benzol (W., B., *Soc.* **121**, 875). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188—189°. Leicht löslich in warmem Aceton, löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und Benzol; löslich in verd. Natronlauge.

Pentadecylaldehyd-thiosemicarbazon $C_{16}H_{33}N_3S = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Krystalle (aus Äther). F: 95—96,5° (LANDA, *Bl.* [4] **37**, 1236). Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol; unlöslich in Wasser und Petroläther.

Palmitinaldehyd-thiosemicarbazon $C_{17}H_{35}N_3S = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Krystalle. F: 109° (FEULGEN, BEHRENS, *H.* **177**, 229).

Stearinaldehyd-thiosemicarbazon $C_{19}H_{39}N_3S = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (FEULGEN, BEHRENS, *H.* **177**, 227). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in ca. 1000 Tln. kaltem Alkohol, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Methylglyoxal-bis-thiosemicarbazon $C_5H_{10}N_6S_2 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Gelbes Produkt. F: 257° (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 215). Unlöslich in Wasser.

1-Formyl-thiosemicarbazid $C_2H_5ON_3S = OHC\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 196). Liefert beim Kochen mit Bleioxyd in Alkohol überwiegend 3-Mercapto-1.2.4-triazol und weniger 2-Amino-1.3.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4544) (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] **122**, 309).

1-Acetyl-thiosemicarbazid $C_3H_7ON_3S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 196). Krystalle mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 105°, wasserfrei bei 165° (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] **122**, 310). — Liefert beim Kochen mit Bleioxyd in Alkohol 5-Amino-2-methyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. Nr. 4544).

Hydrazin-N-carbonsäureäthylester-N'-thiocarbonsäureamid, Thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester, 1-Carbäthoxy-thiosemicarbazid $C_4H_9O_2N_3S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Thiosemicarbazid und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Alkohol (FROMM, NEHRING, *B.* **56**, 1374). Aus Thiosemicarbazid und Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid in siedendem Alkohol (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 80; *C.* **1929** I, 2780). — Krystalle (aus Alkohol); F: 184° (FR., N.); (aus Wasser); F: 155—156° (G., D.). Löslich in verd. Alkalilauge, unlöslich in verd. Mineralsäure (G., D.). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Oxo-5-imino-1.3.4-thiodiazolidin-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 4560) (G., D.). Gibt beim Kochen mit Natronlauge Monothiourazol (Syst. Nr. 3888) (FR., N.). Beim Behandeln mit Benzylchlorid in siedendem Alkohol in Gegenwart von 1 Mol Natriumhydroxyd entsteht S-Benzyl-1-carbäthoxy-isothiosemicarbazid (FR., N.).

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-thiocarbonsäureamid, 1-Aminoformyl-thiosemicarbazid, 2-Thio-hydrazodicarbonamid $C_2H_6ON_4S = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 196). Liefert beim Kochen mit Bleioxyd in wäßr. Alkohol hauptsächlich Hydrazodicarbonamid (STOLLÉ, FEHRENBACH, *J. pr.* [2] **122**, 310). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht nicht Monothiourazol (FREUND, SCHANDER, *B.* **29** [1896], 2509), sondern 5-Oxo-2-imino-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560) (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 342). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid wird ein Diacetylderivat von 5-Oxo-2-imino-1.3.4-thiodiazolidin erhalten (GUHA, *Am. Soc.* **45**, 1042).

Hydrazin-N-[thiocarbonsäure-S-methylester]-N'-thiocarbonsäureamid, Thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester $C_3H_7ON_3S_2 = CH_3\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Thiosemicarbazid und Chlorthioameisensäure-S-methylester in Wasser (ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 348). — Krystalle (aus Wasser). F: 208° (Zers.) (A., M., TSCH.). Schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther; löslich in Natronlauge, schwer löslich in Ammoniak (A., M., TSCH.). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge Monothiourazol (Syst. Nr. 3888) (A., M., TSCH.). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in

Natronlauge entstehen S-Methyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester (s. u.) und 1.S-Dimethyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester (?) (Syst. Nr. 387) (A., BIELICH, *B.* **56**, 2282).

Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureamid, Dithio-hydrazodicarbonamid $C_2H_6N_4S_2$ = $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 196; E I 79). Beim Behandeln der warmen wäßrigen Lösung mit 3%igem Wasserstoffperoxyd entsteht 2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin (FROMM, *A.* **433**, 8). Zur Einw. von siedender konzentrierter Salzsäure vgl. noch FR., *A.* **426**, 323, 342. Beim Kochen mit sehr konz. Kalilauge entsteht Thiourazol-imid (Syst. Nr. 3888) (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2093, 2099). Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin 2.5-Diimino-1.3.4-thiodiazolidin (FR., *A.* **447**, 302). Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in wäßriger oder alkoholischer Lösung entstehen 4-Amino-dithiourazol, 4-Amino-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin und 5-Hydrazono-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) (FR., *A.* **433**, 10; **447**, 311; vgl. A., BIELICH, *B.* **56**, 812). Gibt beim Schütteln mit Dimethylsulfat in der theoretischen Menge 2n-Natronlauge S-Methyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-amid (s. u.), in überschüssiger 2n-Natronlauge bildet sich N.N'-Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-hydrazin (s. u.) (A., M., *B.* **54**, 2096); entsprechend bilden sich beim Behandeln mit Benzylchlorid in alkoh. Alkalilauge S-Benzyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-amid und N.N'-Bis-[benzyl-mercapto-imino-methyl]-hydrazin (Syst. Nr. 528) (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2108). Gibt bei der Einw. von siedendem Acetanhydrid oder von Acetanhydrid in Natriumacetat-Lösung 3.4-Diacetyl-2.5-diimino-1.3.4-thiodiazolidin oder 2.5-Bis-acetamino-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4560) (GUHA, *Am. Soc.* **45**, 1037, 1039; FROMM, *A.* **447**, 298, 302). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge oder Pyridin bildet sich 3.4-Dibenzoyl-2.5-diimino-1.3.4-thiodiazolidin oder 2.5-Bis-benzamino-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4560) (FR., *A.* **447**, 298, 301). Liefert beim Kochen mit Anilin Thiourazol-imid, 4-Phenyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) und andere Produkte (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 645, 1072; Ж. **59**, 27, 579; **62**, 1137; vgl. ARNDT, MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 344, 354). Beim Kochen mit o-Toluidin entstehen Thiourazol-imid, 4-o-Tolyl-5-imino-3-thion-1.2.4-triazolidin (oder 5-o-Tolylimino-3-thion-1.2.4-triazolidin?), polymeres Thiourazol-imid $[C_2H_4N_4S]_x$ (Syst. Nr. 3888) und andere Produkte (MA., *Bl.* [4] **41**, 651, 1072; Ж. **59**, 27, 579; **62**, 1137); im wesentlichen analog reagieren m-Toluidin und p-Toluidin (MA.). — Beim Erhitzen mit Benzophenonchlorid entsteht eine gelbe Lösung, die beim Sieden grün wird (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **41**, 1069; Ж. **59**, 586).

S-Methyl-isothiosemicarbazid $C_2H_7N_3S$ = $H_2N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (H 197). Zur Konstitution vgl. WILSON, BURNS, *Soc.* **121**, 871. — Liefert beim Behandeln mit Chlordithioameisensäuremethylester in wäßrig-alkoholischer Natronlauge S-Methyl-isothiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (S. 158) (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2281).

S-Methyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester $C_4H_9ON_3S_2$ = $HN:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ bzw. $H_2N \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Neben 1.S-Dimethyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester (?) aus Thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester (S. 135) beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2282). — Krystalle (aus Wasser). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Löst sich in verd. Essigsäure und in wäßr. Ammoniak. Liefert beim Kochen mit Mineralsäuren oder Natronlauge Monothiourazol-S-methyläther (Syst. Nr. 3891).

S-Methyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-amid, „Hydrazodicarbonthiamidmonomethyläther" $C_3H_8N_4S_2$ = $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von Dithio-hydrazodicarbonamid (s. o.) mit Dimethylsulfat in der theoretischen Menge 2n-Natronlauge (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2091, 2096). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser; unlöslich in Aceton und Benzol. Löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalilaugen, unlöslich in verd. Essigsäure. — Liefert beim Kochen mit 2n-Salzsäure 5-Methylmercapto-2-imino-1.3.4-thiodiazolin (A., M., *B.* **54**, 2107). Bei kurzem Kochen mit 2n-Natronlauge entsteht Thiourazol-imid (Syst. Nr. 3888) (A., M., *B.* **54**, 2099).

N.N'-Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-hydrazin, „Hydrazodicarbonthiamiddimethyläther" $C_4H_{10}N_4S_2$ = $CH_3 \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Dithio-hydrazodicarbonamid (s. o.) mit Dimethylsulfat in überschüssiger 2n-Natronlauge (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2096). Neben anderen Produkten aus Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-diimid (S. 139) beim Erhitzen auf 110°, beim Lösen in verd. Mineralsäure oder beim Aufbewahren des Dihydrochlorids in feuchter Atmosphäre (A., M., ECKERT, *B.* **56**, 1977). — Nach Methylmercaptan riechende Nadeln (aus Benzol). F: 132° (A., M.). Löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer löslich in Wasser und Äther; löslich in verd. Essigsäure (A., M.). — Liefert beim Erhitzen auf 155—200° 5-Methylmercapto-3-imino-1.2.4-triazolin (Syst. Nr. 3891) und wenig 3.5-Bis-methylmercapto-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3852)

(A., M.). Auf Zugabe von überschüssigem Ammoniak zu einer mit Kaliumeisen(III)-cyanid versetzten Lösung in 2 n-Essigsäure entsteht Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-diimid (A., M., E., *B.* **56**, 1976). Beim Behandeln einer auf 70° erwärmten Lösung in verd. Salzsäure mit Kaliumdichromat erhält man wenig 4-Methansulfonyl-3.5-bis-methylmercapto-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3852) (A., M., E., *B.* **56**, 1979). Beim Kochen mit 2n-Schwefelsäure oder beim Kochen der wäßr. Lösung des Dihydrochlorids entsteht 3.5-Bis-methylmercapto-1.2.4-triazol (A., M., *B.* **54**, 2102). Wird bei kurzem Kochen mit 2 n-Natronlauge in 5-Methylmercapto-3-imino-1.2.4-triazolin übergeführt (A., M., *B.* **54**, 2098). — $C_4H_{10}N_4S_2+2HCl$. F: 198° (A., M.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Salzsäure. — Nitrat und Sulfat sind leicht löslich in Wasser (A., M.).

S-Äthyl-isothiosemicarbazid $C_3H_9N_3S = H_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei kurzem Kochen von Aceton-[S-äthyl-isothiosemicarbazon] (s. u.) mit 0,5n-Salzsäure (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc* **1927**, 2529). — Das Dihydrochlorid liefert bei der Einw. von Benzaldehyd in Wasser Benzaldehyd-[S-äthyl-isothiosemicarbazon] (Syst. Nr. 632). — $C_3H_9N_3S+2HCl$. Sehr hygroskopisches Pulver. F: ca. 60°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aceton-[S-äthyl-isothiosemicarbazon] $C_6H_{13}N_3S = (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Äthylbromid auf die Natriumverbindung des Aceton-thiosemicarbazons (S. 134) in siedendem Alkohol (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2529). — Prismen (aus Petroläther) von schwachem, unangenehmem Geruch. F: 55°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei kurzem Kochen mit 0,5 n-Salzsäure S-Äthyl-isothiosemicarbazid.

S-Propyl-isothiosemicarbazid $C_4H_{11}N_3S = H_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei kurzem Kochen von Aceton-[S-propyl-isothiosemicarbazon] mit 0,5 n-Salzsäure (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2529). — $C_4H_{11}N_3S+2HCl$. Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aceton-[S-propyl-isothiosemicarbazon] $C_7H_{15}N_3S = (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog Aceton-[S-äthyl-isothiosemicarbazon]. — F: 26—27° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2529). Kp_7: 121°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

S-Butyl-isothiosemicarbazid $C_5H_{13}N_3S = H_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog S-Äthyl-isothiosemicarbazid. — $C_5H_{13}N_3S+2HCl$. Hygroskopische Krystalle. F: 100—101° (Zers.) (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2530). Sehr leicht löslich in Wasser.

S-Butyl-1-isopropyliden-isothiosemicarbazid, Aceton-[S-butyl-isothiosemicarbazon] $C_8H_{17}N_3S = (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog Aceton-[S-äthyl-isothiosemicarbazon]. — Erstarrt nicht beim Abkühlen; Kp_{16}: 146° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2530). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

S-Allyl-isothiosemicarbazid $C_4H_9N_3S = H_2N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog S-Äthyl-isothiosemicarbazid. — $C_4H_9N_3S+2HCl$. Hygroskopische Krystalle; F: 75° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2529). Leicht löslich in Wasser.

Aceton-[S-allyl-isothiosemicarbazon] $C_7H_{13}N_3S = (CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog Aceton-[S-äthyl-isothiosemicarbazon]. — Prismen (aus Petroläther). F: 51° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2529). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Thiokohlensäuredihydrazid, Thiocarbohydrazid $CH_6N_4S = H_2N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$ (H 197). Für die von Thiocarbohydrazid abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $H_2\overset{1}{N}\cdot\overset{2}{N}H\cdot\overset{3}{C}S\cdot\overset{4}{N}H\cdot\overset{5}{N}H_2$. — Zur Bildung aus Thiophosgen und Hydrazinhydrat vgl. AUTENRIETH, HEFNER, *B.* **58**, 2154. Beim Kochen von Äthylxanthogensäureäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1216). — Zersetzt sich bei 170° (G., DE). Löst sich in wäßr. Ammoniak (G., DE, *Soc.* **125**, 1216). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte (G., DE). — Thiocarbohydrazid entwickelt bei der Oxydation mit Jod oder Eisen(III)-chlorid Stickstoff (G., DE, *Soc.* **125**, 1216). Beim Erhitzen von Thiocarbohydrazid-hydrochlorid mit Hydrazinhydrochlorid auf 170—180° entsteht Thiotetrazolidon (Formel I; Syst. Nr. 4109) (G., DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 148; *C.* **1925** I, 1999). Salzsaures Thiocarbohydrazid liefert beim Kochen mit dem Dinatriumsalz der glyoxaldischwefligen Säure in Wasser die Verbindung der Formel II (Syst. Nr. 4111) (G., DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 149). Das salzsaure Salz gibt beim Behandeln mit Benzil in siedendem Eisessig sehr geringe Mengen 6.7-Diphenyl-1.2.4.5-tetraaza-cycloheptadien-(1.4)-thion-(3)(?) (Formel III; Syst. Nr. 4123) und andere Produkte; reagiert analog mit Acenaphthenchinon, Campherchinon und Alloxan (G., DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 228; *C.* **1926** I, 2691). Beim Kochen des salzsauren

Salzes mit Phenanthrenchinon in Eisessig entsteht die Verbindung der Formel IV (Syst. Nr. 4496); die Reaktion mit β-Naphthochinon und mit Isatin verläuft analog (G., De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 230). Das salzsaure Salz liefert mit Phenanthrenchinon-monoxim in siedendem Eisessig die Verbindung der Formel V (Syst. Nr. 3814) (G., De, *Quart. J. indian*

I. HN·NH / HN·CS·NH
II. N:CH CH:N / HN—CS NH
III. $C_6H_5·CH·N:N$ / $C_6H_5·CH·N:N$ >CS(?)
IV. $[C_6H_4·C—O>N— / C_6H_4·C·NH]_2$CS(?)
V. $[C_6H_4·C:N>N— / C_6H_4·C:N]_2$CS

chem. Soc. **2**, 233). Thiocarbohydrazid liefert bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester in alkoh. Kalilauge 5-Oxo-2-hydrazono-tetrahydro-1.3.4-thiodiazin (Syst. Nr. 4560) (G., De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 148). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 130° entsteht 6-Oxo-3-thion-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4131) (G., De, *Soc.* **125**, 1217). Mit Kaliumcyanat reagiert Thiocarbohydrazid in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von sehr wenig Thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-amid, mit Kaliumrhodanid beim Kochen unter Bildung von Thiocarbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-amid (s. u.) (G., De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 145, 146). Thiocarbohydrazid gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasser im Rohr auf 130—140° 3.6-Dithion-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4131) (G., De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 144); die gleiche Verbindung entsteht beim Erhitzen mit Kaliumäthylxanthogenat in Alkohol im Rohr auf 100° (G., De, *Soc.* **125**, 1217). Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat in verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur Thiocarbohydrazid-1.5-bis-carbonsäureanilid (Syst. Nr. 1632) (G., De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 143, 147), beim Erwärmen mit Phenylsenföl in wäßrig-alkoholischer Salzsäure Thiocarbohydrazid-1.5-bis-thiocarbonsäureanilid (Syst. Nr. 1637d) (G., De, *Soc.* **125**, 1217). — Gibt ein unlösliches Calciumsalz und Bariumsalz (G., De, *Soc.* **125**, 1216).

Diacetylderivat des Thiocarbohydrazids $C_5H_{10}O_2N_4S$. *B.* Beim Erhitzen von Thiocarbohydrazid mit Acetanhydrid (Guha, De, *Soc.* **125**, 1216). — Sehr hygroskopisch. F: 180—181°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dimethylenthiocarbohydrazid, „Diformaldehyd-thiocarbohydrazon" $C_3H_6N_4S$ = $CS(NH·N:CH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thiocarbohydrazid mit 40%iger Formaldehyd-Lösung (Guha, De, *Soc.* **125**, 1216). — Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° (Zers.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Diisopropylidenthiocarbohydrazid, „Diaceton-thiocarbohydrazon" $C_7H_{14}N_4S$ = $CS[NH·N:C(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Thiocarbohydrazid und Aceton bei mehrstündigem Kochen (Guha, De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 238; *C.* **1926** I, 2692; Stephen, Wilson, *Soc.* **1926**, 2537). — Krystalle (aus wäßr. Aceton), Tafeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 195° (Zers.) (G., De), 192° (Zers.) (St., W.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton (St., W.).

Di-sek.-butyliden-thiocarbohydrazid, „Bis-methyläthylketon-thiocarbohydrazon" $C_9H_{18}N_4S$ = $CS[NH·N:C(CH_3)·C_2H_5]_2$. Krystalle (aus Wasser); F: 220° (Zers.); unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol (Guha, De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 239; *C.* **1926** I, 2692).

Bis-[3-oximino-butyliden-(2)]-thiocarbohydrazid, „Bis-[diacetylmonoxim]-thiocarbohydrazon" $C_9H_{16}O_2N_6S$ = $CS[NH·N:C(CH_3)·C(CH_3):N·OH]_2$. *B.* Beim Kochen von Thiocarbohydrazid-hydrochlorid mit Diacetylmonoxim in Eisessig (Guha, De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 232; *C.* **1926** I, 2692). — Amorph. Wird bei 220° schwarz und schmilzt bei 285°. Leicht löslich in Eisessig und Pyridin, unlöslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. Löst sich in verd. Alkalien mit roter Farbe. — Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 3798).

$[CH_3·C:N>N— / CH_3·C:N]_2$CS(?)

Thiocarbohydrazid-carbonsäure-(1)-amid, 1-Aminoformyl-thiocarbohydrazid $C_2H_7ON_5S$ = $H_2N·CO·NH·NH·CS·NH·NH_2$. *B.* In geringer Menge aus salzsaurem Thiocarbohydrazid und 2 Mol Kaliumcyanat in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (Guha, De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 146; *C.* **1925** I, 1999). — Tafeln (aus Wasser). F: 230°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 4-Amino-monothiourazol (Syst. Nr. 3888).

Thiocarbohydrazid-thiocarbonsäure-(1)-amid, 1-Aminothioformyl-thiocarbohydrazid $C_2H_7N_5S_2$ = $H_2N·CS·NH·NH·CS·NH·NH_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Thiocarbohydrazid mit 2 Mol Kaliumrhodanid in wäßr. Lösung (Guha, De, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 145; *C.* **1925** I, 1999). — Nadeln (aus Wasser). F: 218—219°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 4-Amino-dithiourazol (Syst. Nr. 3888).

Diimid-bis-[monothiocarbonsäure-S-methylester], „Azodithiolmethyldicarbonester" $C_4H_6O_2N_2S_2$ = $CH_3·S·CO·N:N·CO·S·CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Hydrazin-N.N′-bis-[monothiocarbonsäure-S-methylester] (S. 133) mit 60—66%iger Salpetersäure (Arndt, Milde, Eckert, *B.* **56**, 1982). — Orangerote Nadeln (aus Petroläther). F:

69°. Sehr leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren. — Unbeständig; läßt sich bei 0° 1—2 Tage aufbewahren. Zersetzt sich bei 80—105° unter Bildung von Stickstoff, Kohlenoxyd, Dimethyldisulfid, Dithiooxalsäure-S.S-dimethylester und anderen Produkten. Bei der Einw. verd. Natronlauge bilden sich Stickstoff, Kohlendioxyd, Dimethyldisulfid, Hydrazin-N.N'-bis-[monothiocarbonsäure-S-methylester] und andere Produkte.

Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-diimid, „Azodicarbonthiamid-dimethylester" $C_4H_8N_4S_2$ = $CH_3 \cdot S \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Bei Zugabe von überschüssigem Ammoniak zu einer mit Kaliumeisen(III)-cyanid versetzten Lösung von N.N'-Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-hydrazin (S. 136) in 2n-Essigsäure (ARNDT, MILDE, ECKERT, *B.* **56**, 1976). — Orangerote Nadeln (aus Petroläther). F: 92—93°. Löslich in organischen Lösungsmitteln; die Lösungen sind dunkelorange bis rot. Unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure. — Unbeständig; läßt sich bei 0° 1—2 Tage aufbewahren. Zersetzt sich bei 110° unter Bildung von Dimethyldisulfid, Dicyan, Methylrhodanid, N.N'-Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-hydrazin, sehr wenig 5-Methylmercapto-3-imino-1.2.4-triazolin (Syst. Nr. 3872) und anderen Produkten. Beim Lösen in verd. Mineralsäure entstehen N.N'-Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-hydrazin und andere Produkte. Das Dihydrochlorid liefert beim Überleiten von feuchter Luft oder feuchtem Kohlendioxyd Methansulfonsäurechlorid, N.N'-Bis-[methylmercapto-imino-methyl]-hydrazin, 4-Methansulfonyl-3.5-bis-methylmercapto-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3852) und Urazol(?). — Macht beim Eintragen in mineralsaure Alkalijodid-Lösung 1 Atom Jod frei. — $C_4H_8N_4S_2 + 2HCl$. Rotbraun. Zersetzt sich an der Luft schnell unter Entfärbung. [KNOBLOCH]

Derivate der Dithiokohlensäure.

Dithiokohlensäureanhydrid, Schwefelkohlenstoff CS_2 (H 197; E I 79).

Bildung und Darstellung.

Über den Verlauf der Bildung bei der Verkokung schwefelhaltiger Kohle vgl. POWELL, *J. ind. Eng. Chem.* **12** [1920], 1069; HUFF, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 357; *C.* **1926** I, 3442. Schwefelkohlenstoff findet sich in sehr geringer Menge in den niedrigsiedenden Anteilen des Steinkohlen-Urteers (SCHÜTZ, BUSCHMANN, WISSEBACH, *B.* **56**, 874) und im Gasbenzin aus Steinkohlenschwelgas (KROLLPFEIFFER, SEEBAUM, *J. pr.* [2] **119**, 154). Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff beim Cracken von schwefelhaltigem Gasöl vgl. HUFF, HOLTZ, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1268; *C.* **1928** I, 610. — Schwefelkohlenstoff entsteht beim Leiten von Schwefelwasserstoff über glühende Kohle (WALTER, D.R.P. 306220; *C.* **1918** II, 324; *Bräuer-D'Ans* **2**, 1418; Chem. Fabr. Kalk, Oehme, D.R.P. 484569; *C.* **1929** II, 3185; *Bräuer-D'Ans* **4**, 2323). Verlauf der Schwefelkohlenstoff-Bildung beim Leiten von Schwefelwasserstoff über Zuckerkohle bei 843°: HUFF, HOLTZ, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1269; *C.* **1928** I, 610. Schwefelkohlenstoff entsteht beim Leiten von Schwefeldioxyd über Buchenholzkohle von 700° an in Spuren, bei 850—900° in maximaler Menge (35% des angewandten Schwefeldioxyds); oberhalb 900° nimmt die Schwefelkohlenstoff-Bildung ab; oberhalb 1100° ist kein Schwefelkohlenstoff mehr nachweisbar (RASSOW, HOFFMANN, *J. pr.* [2] **104**, 207, 233, 237, 239). Beim Leiten von Kohlenoxyd und Schwefeldampf über Eisen oder Eisensulfid bei 450° oder von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd über Holzkohle bei 400—500° (BASF, D.R.P. 398322; *C.* **1924** II, 1402; *Bräuer-D'Ans* **3**, 958). Über Bildung von Schwefelkohlenstoff beim Erhitzen von Magnesiumsulfat mit Holzkohle auf 750—950° vgl. RIESENFELD, *J. pr.* [2] **100**, 132. Schwefelkohlenstoff entsteht beim Erhitzen von Silbersulfid, Bleisulfid, Eisen(II)-sulfid und Kupfer(I)-sulfid mit Achesongraphit auf Temperaturen oberhalb 970°, 1100°, 1200° bzw. 1300° (PARRAVANO, MALQUORI, *G.* **58**, 282, 288). Durch Leiten von 1 Vol. Methan und 2 Vol. Schwefelwasserstoff durch ein auf 1000° erhitztes, mit Tonstücken gefülltes Porzellanrohr (I. G. Farbenind., D.R.P. 476598; *C.* **1929** II, 487; *Bräuer-D'Ans* **4**, 2325). Beim Kochen von Tetrabromkohlenstoff mit Schwefel (BRISCOE, PEEL, ROWLANDS, *Soc.* **1929**, 1767). Neben geringeren Mengen anderer Produkte bei der Einw. von Acetylen auf Schwefel bei 325°, 500° oder 650° (PEEL, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 2069; vgl. CAPELLE, *Bl.* [4] **3** [1908], 151) oder bei ca. 445° (v. VAJDAFFY, D.R.P. 469839; *C.* **1929** I, 1397; *Frdl.* **16**, 315; *Bräuer-D'Ans* **4**, 2324). Beim Leiten von Acetylen über Pyrit oder ausgebrauchte Gasreinigungsmasse bei 380—445° (v. VAJ.). Neben überwiegenden Mengen anderer Produkte bei der Einw. von Acetylen auf Pyrit bei 300—310° (STEINKOPF, *A.* **428**, 130). Erhebliche Mengen Schwefelkohlenstoff (bis zu 29% der Theorie) entstehen beim Erhitzen von Calciumcarbid und Schwefel auf 250—360°; bei 500° tritt Schwefelkohlenstoff entgegen der Angabe von MOISSAN (*C. r.* **118** [1894], 502) nur in Spuren auf (BIESALSKI, VAN ECK, *Z. ang. Ch.* **41**, 722). Beim Erhitzen von Kohlenoxysulfid auf Temperaturen oberhalb 300°, zweckmäßig in Gegenwart von fein verteiltem Siliciumdioxyd (BASF, D.R.P. 413718; *C.* **1925** II, 595; *Bräuer-D'Ans* **3**, 958; vgl. STOCK, SIECKE, POHLAND, *B.* **57**, 727). Entsteht neben Tetrachlorkohlenstoff aus Thiophosgen beim Erhitzen

mit Ammoniumchlorid auf 200° (BERGREEN, *B.* **21** [1887], 339), beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100° (RATHKE, *B.* **21**, 2543) und bei monatelanger Einw. von Eisen bei 37° (DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1791). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Bis-trichlormethyl-trisulfid mit Eisen auf 100° (D., G., *Bl.* [4] **33**, 1790). Beim Eintropfen von Ammoniumrhodanid-Lösung in ein auf 250° erhitztes Gefäß (GLUUD, KELLER, KLEMPT, *Z. ang. Ch.* **39**, 1071; GL., KL., *Ber. Ges. Kohletech.* **2** [1926], 56; DU BOIS, D.R.P. 423860; *C.* **1926** I, 2052; *Bräuer-D'Ans* **3**, 959; vgl. LIEBIG, *A.* **10** [1834], 11; CLAUS, *A.* **179** [1875], 119; KRALL, *Soc.* **103** [1913], 1381). Neben anderen Produkten bei längerem Erwärmen von dimerem Thiophosgen (Syst. Nr. 2668) mit Eisen auf 100° (DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1792).

Ausführliche Beschreibung der technischen Darstellung: H. SCHULZ in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IX [Berlin-Wien 1932], S. 263; vgl. a. RICHTER, *Trans. am. electroch. Soc.* **42**, 253; *C.* **1923** III, 1516; RABE, *Ch. Z.* **50** [1926], 609. Patentliteratur über apparative Einzelheiten s. *Bräuer-D'Ans* **2**, 1419, 1420; **3**, 947—957; **4**, 2312—2320. — Um technischen Schwefelkohlenstoff von Kohlenwasserstoffen zu befreien, schüttelt man 45—50 g 24 Stdn. bei 35—40° mit einer Lösung von 130 g Natriumsulfid in 150 g Wasser, fällt die von überschüssigem Schwefelkohlenstoff abgetrennte wäßrige Lösung unter Kühlung mit 140 g Kupfersulfat in 350 g Wasser, zersetzt das ausgeschiedene Kupferdithiocarbonat durch Einleiten von Wasserdampf und destilliert den mit dem Wasserdampf übergegangenen Schwefelkohlenstoff wiederholt über Phosphorpentoxyd (RUFF, GOLLA, *Z. anorg. Ch.* **138**, 31). Reinigung von technischem Schwefelkohlenstoff durch Destillation: LEGELER, ESSELMANN, D.R.P. 436998, 438072; *Bräuer-D'Ans* **3**, 959, 961; I. G. Farbenind., D.R.P. 439766; *C.* **1927** I, 1367; *Bräuer-D'Ans* **3**, 962; ZAHN & Co., D.R.P. 467929, 469170; *C.* **1929** I, 576, 1049; *Bräuer-D'Ans* **4**, 2326, 2328.

Physikalische Eigenschaften.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Röntgenogramm von festem Schwefelkohlenstoff bei —185°: DE SMEDT, *Natuurw. Tijdsch.* **8**, 14; *Physica* **9** [1929], 5; *C.* **1927** II, 1785; **1929** I, 1658. E: —110,80° (MITSUKURI, AOKI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* [I] **15** [1926], 66), —111,61 ± 0,03° (TIMMERMANS, VAN DER HORST, KAMERLINGH ONNES, *Arch. néerl. Sci. exactes* [III A] **6**, 186; *C.* **1923** IV, 377; vgl. T., *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 412; *C.* **1929** II, 522), —116,8° (TIMMERMANS, MARTIN, *J. Chim. phys.* **25**, 446). Über Funkenbildung und Ausdehnung (?) beim Erstarren von Schwefelkohlenstoff in flüssiger Luft vgl. ANSCHÜTZ, *B.* **59**, 455. — Kp_{760}: 46,45° (korr.) (POUND, *Soc.* **123**, 588), 46,4° (BÜCHNER, PRINS, *Versl. Akad. Amsterdam* **25** [1916/17], 1374), 46,3° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 328; *C.* **1926** II, 2544), 46,25 ± 0,01° (T., VAN DER H., K. O.; T., MARTIN, *J. Chim. phys.* **23**, 742; **25**, 446), 46,25° (GRIMM, PATRICK, *Am. Soc.* **45**, 2799; LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 66), 46,20° (ROLAND, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37** [1928], 123), 46,0° (SCHOORL, REGENBOGEN, *R.* **41**, 125). Druckabhängigkeit des Siedepunkts: T., M. Dampfdruck zwischen —25° und +25°

Tabelle 1. Dampfdruck von Schwefelkohlenstoff zwischen —25° und +25° (Auszug).

Temperatur °	Dampfdruck mm	Temperatur °	Dampfdruck mm	Temperatur °	Dampfdruck mm
—25	35,0	— 5	100,7	+15	243,8
20	46,5	0	127,3	20	297,5
15	60,9	+ 5	159,5	25	359,8
10	78,8	10	198,1		

(HENNING, STOCK, *Z. Phys.* **4** [1921], 238; ST., H., KUSS, *B.* **54**, 1126; ST., *Z. El. Ch.* **29**, 357).

s. in Tabelle 1. Dampfdruck zwischen 21,4° (307 mm) und 46,5° (761 mm): BÜCHNER, PRINS, *Versl. Akad. Amsterdam* **25** [1916/17], 1372; zwischen 100° und 260°: BIGELOW, *Am. Soc.* **47**, 196; Dampfdruck bei 0,32°: 128,5 mm; bei 15°: 243,2 mm (ROLAND); bei 20°: 297,4 mm (DORNTE, *J. phys. Chem.* **33**, 1323); bei 20°: 297 mm; bei 40°: 614 mm; bei 60°: 1162 mm; bei 80°: 2025 mm; bei 90°: 2613 mm (G. C. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 80); bei 25°: 361 mm (TRIMBLE, *J. phys. Chem.* **32**, 1217), 357 mm (BÜCHNER, PRINS). Einfluß jahrelanger Trocknung mit Phosphorpentoxyd auf Siedepunkt bzw. Dampfdruck und Dampfdichte: BAKER, *Soc.* **121**, 569; **1928**, 1051; **1929**, 1661; *Am. Soc.* **53** [1931], 1810; MALI, *Z. anorg. Ch.* **149**, 155; SMITS, *Ph. Ch.* **129**, 47; vgl. jedoch BALAREW, *J. pr.* [2] **116**, 57; LENHER, DANIELS, *C.* **1928** II, 1967; L., *J. phys. Chem.* **33**, 1579; *C.* **1929** II, 2542. Maximaler Siedeverzug bei Atmosphärendruck: KENRICK, GILBERT, WISMER, *J. phys. Chem.* **28**, 1302.

Dichte von festem Schwefelkohlenstoff bei —186°: 1,539 (ISNARDI, *Z. Phys.* **9**, 158). D_4^0: 1,29270; D_4^{15}: 1,27055; D_4^{30}: 1,24817 (TIMMERMANS, MARTIN, *J. Chim. phys.* **25**, 446);

$D_{8,92}^{8,92}$: 1,2790; $D_{19,91}^{19,91}$: 1,2630 (Miller, *Pr. roy. Soc.* [A] **106** [1924], 740); D_4^{15}: 1,27033 (Pound, *Soc.* **123**, 588); Dichte D_4^t zwischen 10,96° (1,2775) und 36,05° (1,2404): Rosental, *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 394; *C.* **1929** I, 975. Formeln für die Änderung der Dichte zwischen 0° und dem Erstarrungspunkt: Ti., *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 302. Dampfdichte: Schulze, *Z. anorg. Ch.* **118**, 225. Sättigungsdichte des Dampfes bei 0° in Gegenwart von Kohlendioxyd, Stickstoff oder Wasserstoff: Eucken, Bresler, *Ph. Ch.* **134**, 235. — Innerer Druck zwischen 18,6° und 35,7°: Westwater, Frantz, Hildebrand, *Phys. Rev.* [2] **31**, 140; *C.* **1928** I, 1635. — Isotherme Kompressibilität bei 20°: $92,7 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$ (Hildebrand, *Phys. Rev.* [2] **34** [1929], 650; vgl. Freyer, Hubbard, Andrews, *Am. Soc.* **51**, 765), $93,0 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$ (Hi.; vgl. Tyrer, *Soc.* **103** [1913], 1682), $93,8 \times 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$ (Hi.; vgl. We., Fra., Hi., *Phys. Rev.* [2] **31**, 144). Isotherme Kompressibilität und Ausdehnung zwischen 20° und 80° bei Drucken bis 12000 kg/cm²: Bridgman, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **49** [1914], 62, 87; vgl. Vrkljan, *Z. Phys.* **48** [1928], 114. Adiabatische Kompressibilität bei 20°: W., Fra., Hi.; zwischen 0° und 50°: Freyer, Hu., A. Isotherme Kompressibilität des Dampfes: Schulze, *Z. anorg. Ch.* **118**, 226.

Viscosität bei 0°: 0,00436, bei 15° 0,00380, bei 20°: 0,00363 g/cm sec (Timmermans, Martin, *J. Chim. phys.* **25**, 448); bei 8,92°: 0,00408 g/cm sec, bei 19,91°: 0,00376 g/cm sec (Miller, *Pr. roy. Soc.* [A] **106** [1924], 740); bei 30°: 0,00352 g/cm sec (Bridgman, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61** [1925/26], 70). Einfluß von Drucken bis 12000 kg/cm² auf die Viscosität: Br., *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 79; *C.* **1926** I, 1919; II, 1923.

Oberflächenspannung bei 6°: 35,95 dyn/cm (Faust, *Z. anorg. Ch.* **154**, 63); bei 20°: 31,38 dyn/cm (Harkins, Clark, Roberts, *Am. Soc.* **42**, 703); bei 20°: 29,92, bei 40°: 27,91 dyn/cm (Herz, Knaebel, *Ph. Ch.* **131**, 403).

Wärmeleitfähigkeit bei 30° und 75° bei Drucken bis 12000 kg/cm²: Bridgman, *Pr. nation. Acad. USA.* **9**, 342; *C.* **1924** I, 539. Leidenfrostsches Phänomen an einem elektrisch geheizten Platindraht in Schwefelkohlenstoff: Moscicki, Broder, *Roczniki Chem.* **6**, 351; *C.* **1927** I, 2810. Spezifische Wärme bei 20°: 0,242 cal/g (Drucker, Weissbach, *Ph. Ch.* **117**, 222). Verdampfungswärme bei 21,5°: 6,60 kcal/Mol (Faust, *Ph. Ch.* **113**, 487), bei 45,29°: 84,07 ± 0,03 cal/g (Mathews, *Am. Soc.* **48**, 572). Verdampfungsgeschwindigkeit bei 20° und beim Siedepunkt: Herbst, *Koll. Beih.* **23**, 328; *C.* **1926** II, 2544.

Schallgeschwindigkeit in Schwefelkohlenstoff zwischen 0° und 50°: Freyer, Hubbard, Andrews, *Am. Soc.* **51**, 765; bei 5° und 15°: Hubbard, Loomis, *Nature* **120**, 189; *C.* **1927** II, 2210; bei 17° und 23°: Cisman, *J. Phys. Rad.* [6] **7**, 350; *C.* **1927** I, 571; **1928** I, 2490.

Optische Eigenschaften. Brechungsindex n_D von flüssigem Schwefelkohlenstoff zwischen 15° und 45° s. in Tabelle 2; Brechungsindices für verschiedene Wellenlängen im sichtbaren Gebiet bei 15° und 20° s. in Tabelle 3. Brechungsindices im Ultraviolett zwischen 394,4 mμ (1,7027) und 257,3 mμ (2,3009) bei 20°: Feussner, *Z. Phys.* **45** [1927], 708; vgl.

Tabelle 2.

Temperatur °	n_D	Temperatur °	n_D	Temperatur °	n_D
15	1,62935	22	1,62387	40	1,60914
16	1,62858	34	1,61413	42	1,60748
18	1,62704	36	1,61247		
20	1,62546	38	1,61080		

(Hall, Payne, *Phys. Rev.* [2] **20**, 257; *C.* **1923** III, 1380).

Bruhat, Pauthenier, *Ann. Physique* [10] **5**, 462; *J. Phys. Rad.* [6] **6** [1925], 293. Brechungsindices von Schwefelkohlenstoff-Dampf für verschiedene Wellenlängen: Lowery, *Pr. phys. Soc. London* **38**, 471, 472; *C.* **1926** II, 2532; Brindley, *Nature* **123** [1929], 165. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum von flüssigem Schwefelkohlenstoff: Br., Pau., *C. r.* **179**, 154; **180**, 1018; *Ann. Physique* [10] **5**, 440; *J. Phys. Rad.* [6] **6**, 293; von Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff: Doran, Gillam, *J. Soc. chem. Ind.* **47** [1928], 259 T; in Wasser, Methanol, Äther, Chloroform und Hexan: Hantzsch, Bucerius, *B.* **59**, 805; in Methanol, Alkohol und Hexan: Scheibe, *B.* **59**, 2618. Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes: Bruhat, Pauthenier, *C. r.* **181**, 104; Wilson, *Astrophys. J.* **69**, 37, 38; *C.* **1929** I, 2510; vgl. Henri, *C. r.* **177**, 1039. Lichtabsorption von flüssigem Schwefelkohlenstoff im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. Coblentz, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 204. Absorption von β-Strahlen: Fournier, *Ann. Physique* [10] **8**, 250.

Tabelle 3.

Wellenlänge mμ	Element	n^{15} [1])	n^{20} [2])	n^{20} [3])
388,88	He		1,70609	
396,49	He		1,69960	
402,61	He		1,69478	
404,68	Hg		1,69327	
407,80	Hg		1,69105	
412,10	He		1,68799	
433,95	Hg		1,67484	
434,1	H_γ	1,67912	—	
434,77	Hg		1,67436	
435,86	Hg		1,67377	
438,81	He		1,67219	
441,6	—		—	1,67180
443,77	He		1,66966	—
447,16	He		1,66805	—
467,8	—		—	1,65968
471,33	He		1,65771	—
480,0	—		—	1,65511
486,15	H_β	1,65670	1,65230	—
492,19	He	—	1,65028	—
501,57	He	1,65198	1,64742	—
508,6	—	—	—	1,64586
533,8	—	—	—	1,63922
546,08	Hg	—	1,63610	
576,95	Hg	—	1,62997	
579,05	Hg	—	1,62961	
587,57	He	1,63220	1,62801	
589,00	Na	} 1,63189	1,62776	} 1,62806
589,6	Na		1,62757	
656,3	H_α	1,62222	1,61816	
667,83	He	1,62115	1,61686	

[1]) TIMMERMANS, MARTIN, *J. Chim. phys.* **25**, 447. — [2]) FEUSSNER, *Z. Phys.* **45** [1927], 709. — [3]) BRUHAT, PAUTHENIER, *Ann. Physique* [10] **5**, 462.

Intensität und Polarisationszustand des Streulichts bei der molekularen Streuung von weißem oder farbigem Licht in flüssigem Schwefelkohlenstoff: CABANNES, *J. Phys. Rad.* [6] **3**, 430, 441; *C.* **1923** III, 343; RAMAN, K. S. RAO, *Phil. Mag.* [6] **45**, 632; *C.* **1923** III, 589; GANESAN, *Phys. Rev.* [2] **23**, 66; *C.* **1924** I, 1635; GANS, *Z. Phys.* **30**, 233; *C.* **1925** I, 1565; II, 1509; KRISHNAN, *Phil. Mag.* [6] **50**, 703; *C.* **1926** I, 838; an Schwefelkohlenstoff-Oberflächen: RAMAN, RAMDAS, *Phil. Mag.* [7] **3**, 222; *C.* **1927** I, 2799; in Schwefelkohlenstoff-Dampf: NARAYAN, *Pr. phys. Soc. London* **36**, 36; *C.* **1925** I, 1682; GANESAN, *Phil. Mag.* [6] **49**, 1220; *C.* **1925** II, 1011; RAMANATHAN, *Pr. roy. Soc.* [A] **110** [1926], 124; RAMANATHAN, SRINIVASAN, *Pr. indian Assoc. Cult. Sci.* **9**, 205; *C.* **1926** II, 1930; I. R. RAO, *Indian J. Phys.* **2**, 85; *C.* **1928** I, 1838. Tyndall-Effekt in Schwefelkohlenstoff: GANS, *Contrib. Estudio Cienc. fis. La Plata* **3**, 304; *C.* **1925** I, 2287. Beugung von Röntgenstrahlen in Schwefelkohlenstoff: KEESOM, DE SMEDT, *Pr. Akad. Amsterdam* **26** [1923], 113; PRINS, *Z. Phys.* **56**, 641; *C.* **1929** II, 1890. Raman-Effekt: RAMAN, KRISHNAN, *Nature* **122** [1928], 165; GANESAN, VENKATESWARAN, *Nature* **124**, 57; *Indian J. Phys.* **4**, 207; *C.* **1929** II, 2308, 2645; PETRIKALN, HOCHBERG, *Ph. Ch.* [B] **3**, 227. Luminescenz unter dem Einfluß von γ-Strahlen: MALLET, *C. r.* **183**, 275; **187**, 223; **188**, 447.

Elektrische und magnetische Eigenschaften. Dielektr.-Konst. zwischen —186° (2,784) und +14° (2,643; Maximalwert 2,930 bei —90°): ISNARDI, *Z. Phys.* **9**, 177, 178; zwischen —119° (3,166 [unterkühlt]) und 46,2° (2,572): MATSUIKE, *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 30; *C.* **1929** I, 2390; bei —20°: 2,74; bei 0°: 2,676; bei 41,5°: 2,573 (BERGHOLM, *Ann. Phys.* [4] **65**, 135); zwischen 0,5° (2,617) und 40,7° (2,553): GRÜTZMACHER, *Z. Phys.* **28**, 347; *C.* **1925** I, 19; zwischen 10,96° (2,7296) und 36,05° (2,6707): ROSENTAL, *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 394; *C.* **1929** I, 975; bei 18°: 2,669 (λ = 500 m) (ROLINSKI, *Phys. Z.* **29** [1928], 659), 2,652 (λ = 350 m) (KYROPOULOS, *Z. Phys.* **40**, 513; *C.* **1927** I, 1554); bei 20°: 2,675 (MATSUIKE, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **14**, 451; *C.* **1926** I, 1770); bei 25°: 2,58 (SAYCE, BRISCOE, *Soc.* **1926**, 2626); beim Siedepunkt: 2,58 (GRIMM, PATRICK, *Am. Soc.* **45**, 2799). Druckabhängigkeit

der Dielektr.-Konst. bei Drucken bis 130 kg/cm²: WAIBEL, *Ann. Phys.* [4] **72**, 182; bis 3130 kg/cm²: KYROPOULOS. Einfluß der Feldstärke auf die Dielektr.-Konst.: KAUTZSCH, *Phys. Z.* **29**, 105; *C.* **1928** I. 2237. Dielektr.-Konst. des Dampfes bei verschiedenen Temperaturen und Drucken s. in Tabelle 4. Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 0,326 (Dampf) (ZAHN, MILES,

Tabelle 4. Dielektrizitäts-Konstante des Dampfes.

Temperatur	15° [1])	29,0° [2])	122,2° [2])	216,8° [2])
Druck (mm)	760	294,5	292,0	300,0
Dielektr.-Konst.	1,0030	1,001096	1,000805	1,000656

[1]) CORDONNIER, GUINCHANT, *C. r.* **185**, 1449. — [2]) ZAHN, MILES, *Phys. Rev.* [2] **32**, 498; *C.* **1928** II, 2527.

Phys. Rev. [2] **32**, 497), 0,06 bzw. 0,08 (verd. Lösung; Benzol bzw. Hexan) (WILLIAMS, *Phys. Z.* **29** [1928], 178). Zum Dipolmoment vgl. a. HEDESTRAND, *Ph. Ch.* [B] **2**, 438. Elektrostriktion: PAUTHENIER, *C. r.* **171**, 102.

Elektrische Doppelbrechung zwischen —78,5° und +18°: LYON, *Z. Phys.* **8** [1922], 65; vgl. L., WOLFRAM, *Ann. Phys.* [4] **63**, 747; zwischen —20° und +41,5°: BERGHOLM, *Ann. Phys.* [4] **65**, 135; bei gewöhnlicher Temperatur: DE MALLEMANN, *C. r.* **183**, 34; IWATAKE, *Technol. Rep. Tôhoku Univ.* **8**, 399; *C.* **1929** II, 1509. Verzögerung des Verschwindens der elektrischen Doppelbrechung nach Abschalten des elektrischen Feldes: BEAMS, ALLISON, *Phil. Mag.* [7] **3**, 1203; *C.* **1927** II, 1443. Elektroendosmose in Schwefelkohlenstoff: STRICKLER, MATHEWS, *Am. Soc.* **44**, 1652.

Magnetische Susceptibilität von flüssigem Schwefelkohlenstoff: TRIFONOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 434; *C.* **1927** I, 2635; von flüssigem und dampfförmigem Schwefelkohlenstoff: VAIDYANATHAN, *Phys. Rev.* [2] **30**, 515; *Indian J. Phys.* **2**, 147; *C.* **1928** I, 165, 1940. Magnetische Rotationsdispersion von flüssigem Schwefelkohlenstoff: DE MALLEMANN, *C. r.* **183**, 34; von Schwefelkohlenstoff-Dampf: DE M., GABIANO, *C. r.* **189**, 282. Verzögerung des Faraday-Effekts nach Anlegen bzw. Abstellen des magnetischen Feldes in Licht von ca. 491 mμ: BEAMS, ALLISON, *Phys. Rev.* [2] **29**, 164; *C.* **1927** I, 2887; in Licht verschiedener Wellenlänge: A., *Phys. Rev.* [2] **30**, 66; *C.* **1927** II, 1545; in Röntgenlicht: A., *Nature* **120**, 729; *C.* **1928** I, 1004.

Physikalische Eigenschaften von Schwefelkohlenstoff enthaltenden Gemischen.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Gegenseitige Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff und Ameisensäure bei 25°: GORDON, REID, *J. phys. Chem.* **26**, 783. Löslichkeit in Olivenöl: K. H. MEYER, HOPFF, *H.* **126**, 291. Löslichkeitsdiagramm der binären Systeme mit Methanol und Äthylalkohol zwischen —112° und den kritischen Lösungstemperaturen: McKELVY, SIMPSON, *Am. Soc.* **44**, 112, 113; mit Eisessig zwischen —5,2° und der kritischen Lösungstemperatur: JONES, *Soc.* **123**, 1376, 1383; mit Acetanhydrid zwischen 0° und der kritischen Lösungstemperatur: JONES, BETTS, *Soc.* **1928**, 1181; des ternären Systems Schwefelkohlenstoff-Alkohol-Wasser zwischen 0° und 80°: SCHOORL, REGENBOGEN, *R.* **41**, 125. Die Lösung in Wasser ist teilweise oder vollständig kolloidal (TRAUBE, KLEIN, *Koll.-Z.* **29**, 237; *C.* **1922** I, 233). Herstellung beständiger, mit Wasser mischbarer Schwefelkohlenstoff-Emulsionen: FLEMING, *J. agric. Res.* **33**, 18; *C.* **1926** I, 1899; II, 2107; FL., WAGNER, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 849; *C.* **1928** II, 1605; I. G. Farbenind., F. P. 640783; *C.* **1929** I, 299. Mischbarkeit mit Methanol und Aceton bei verschiedenen Drucken: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506. — Kritische Lösungstemperatur des Systems mit geschmolzenem weißem Phosphor: —6,5° (HILDEBRAND, BUEHRER, *Am. Soc.* **42**, 2217); des Systems mit Methanol: 35,7° bei ca. 85 Gew.-% Schwefelkohlenstoff (McKELVY, SIMPSON, *Am. Soc.* **44**, 113), 37,2—37,4° (BÜCHNER, PRINS, *Versl. Akad. Amsterdam* **25** [1916/17], 1377, 1378; vgl. a. ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26** [1898], 480; DRUCKER, *R.* **42**, 553); des Systems mit Alkohol: —24,4° bei ca. 83% Schwefelkohlenstoff (McK., S., *Am. Soc.* **44**, 114), des Systems mit Aceton: —39,5° (TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506), des Systems mit Eisessig: 3,9° (JONES, *Soc.* **123**, 1383), des Systems mit Acetanhydrid: 29,8—29,85° bei ca. 64% Schwefelkohlenstoff (J., BETTS, *Soc.* **1928**, 1180). Änderung der kritischen Lösungstemperatur des Systems mit Methanol durch Wasser: BÜ., PR.; McK., S.; DR., *R.* **42**, 554; durch anorganische Salze, Bernsteinsäure, Harnstoff und Diphenylamin: DR.; der kritischen Lösungstemperatur des Systems mit Alkohol durch Wasser: McK., S.; des Systems mit Eisessig durch Wasser: J., *Soc.* **123**, 1381, 1384; des Systems mit einer wasserhaltigen Essigsäure durch Schwefel oder Benzol: J., *Soc.* **123**, 1393; des Systems mit Acetanhydrid durch Essigsäure: J., BE., *Soc.* **1928**, 1191.

Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff bei 25°: GORDON, REID, *J. phys. Chem.* **26**, 789; von Trichloressigsäure zwischen Wasser und Schwefel-

kohlenstoff bei 25°: ANDREASSOW, *Ukr. chemič. Ž.* **3**, 464; *C.* **1929** II, 550. — Lösungsvermögen von Schwefelkohlenstoff für Jod bei 17—18°: ANDRÉ, *Bl.* [4] **33**, 1643; für Schwefelstickstoff N_4S_4 bei 0—40°: WOSNESSENSKI, Ж. **59**, 225; *C.* **1927** II, 1680; für Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Aluminiumjodid und Quecksilberhalogenide bei 25°: KAVELER, MONROE, *Am. Soc.* **50**, 2422, 2424; für Zinn(IV)-jodid bei 10°, 25° und 40°: DORFMAN, HILDEBRAND, *Am. Soc.* **49**, 734; für 2.4.6-Trinitro-toluol zwischen 0,3° und 46,3°: TAYLOR, RINKENBACH, *Am. Soc.* **45**, 48; für Phenanthren zwischen —10° und +30°: HENSTOCK, *Soc.* **121**, 2125; für Tricaprin, Trilaurin, Trimyristin und Tristearin bei verschiedenen Temperaturen: LOSKIT, *Ph. Ch.* **134**, 150; für 2.3.4.6-Tetranitro-anilin bei 0°: T., R., *Am. Soc.* **45**, 1218; für Tetryl zwischen 0,4° und 46,1°: T., R., *Am. Soc.* **45**, 106; für Azobenzol bei 14°: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 239; für Radiumemanation zwischen —18° und +40°: SCHULZE, *Ph. Ch.* **95**, 268; für Methan bei 20°: F. FISCHER, ZERBE, *Brennstoffch.* **4** [1923], 18. Lösungsvermögen von Gemischen mit Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Alkohol und Aceton für Anthracen: DISSELKAMP, *Ph. Ch.* **123**, 103; von Gemischen mit Alkohol für Benzamid und Acet-p-toluidid: PLEUGER, *Phys. Z.* **26**, 168; *C.* **1925** I, 2206.

Kryoskopisches Verhalten von Schwefelkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff + Aceton, Schwefelkohlenstoff + Anilin und Schwefelkohlenstoff + Chloroform in Benzol und Nitrobenzol: MADGIN, PEEL, BRISCOE, *Soc.* **1928**, 710. Thermische Analyse des Systems mit Schwefelwasserstoff s. bei additionellen Verbindungen (S. 150). Thermische Analyse der binären Systeme mit Chloroform und Nitrobenzol: TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 416, 418, 420; *C.* **1929** II, 522; mit Tetrachlorkohlenstoff (Eutektikum bei —116° und 11,0 Mol-% Tetrachlorkohlenstoff): WYATT, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 49; *C.* **1929** I, 1542; vgl. T. Schmelzpunkte von Gemischen mit Toluol, Alkohol und Äther: MITSUKURI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 33; *C.* **1926** I, 3453; MI., AOKI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* [I] **15**, 66; *C.* **1926** II, 546; MI., HARA, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* [I] **15**, 205; *C.* **1926** II, 1249. — Ebullioskopisches Verhalten von Naphthalin, Triisoamylammoniumrhodanid, Anilinsalicylat, p-Toluidinchloracetat und p-Toluidin-salicylat in Schwefelkohlenstoff: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 248; *C.* **1925** I, 1557; *Ph. Ch.* **94**, 340, 347, 348; von Diphenylamin und Azobenzol in Schwefelkohlenstoff: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 213; von Wasser, Natriumjodid, Naphthalin, Bernsteinsäure, Harnstoff, Diphenylamin, Acetanilid und Azobenzol in Methanol-Schwefelkohlenstoff-Gemischen: DR., W.; DR., *Z. El. Ch.* **31**, 409. Schwefelkohlenstoff enthaltende binäre azeotrope Gemische s. in Tabelle 5. Schwefel-

Tabelle 5. Schwefelkohlenstoff enthaltende binäre azeotrope Gemische.

Komponente	Kp_{760} °	Schwefelkohlenstoff in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} °	Schwefelkohlenstoff in Gew.-%
1.1-Dichlor-äthan [2])	44,75	ca. 72	Äthylnitrit [5]) . . .	16,5	ca. 5
Propylchlorid [2]) . .	42,05	55,5	Propylalkohol [6]) . .	45,7	2,6
tert.-Butylchlorid [2])	43,3	ca. 63	Propylnitrit [4]) . . .	40,15	62
Pentan [5])	35,7	ca. 10	Isopropylnitrit [5]) . .	34,5	42
Isopentan [3]) . . .	27,85	ca. 2	Isobutylnitrit [4]) . .	45,45	86
Methanol [1])	37,1 [*])	—	Chlordimethyläther [3])	43,1	75
Methanol [2])	37,65	86	Äthylacetat [5]) . . .	46,0	92,7

[1]) ATKINS, *Soc.* **117**, 219. — [2]) M. LECAT, La tension de vapeur des mélanges de liquides L'azéotropisme [Gent-Brüssel 1918], S. 91. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 66. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 55. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I, 115, 117. — [6]) GHYSELS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33** [1924], 71. — [*]) bei 751 mm.

kohlenstoff bildet ein ternäres Azeotropes mit Äthylalkohol und Wasser (Kp: 41,3°; 93,4 Gew.-% Schwefelkohlenstoff, 5 Gew.-% Alkohol und 1,6 Gew.-% Wasser) (GHYSELS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 67; *C.* **1924** I, 2241). Dampfdruck binärer Gemische mit Chloroform, Benzol und Toluol bei verschiedenen Temperaturen: G. C. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **99**, 79; **121**, 242; mit Dekahydronaphthalin bei 20°: WEISSENBERGER, HENKE, SPERLING, *M.* **46**, 485; mit Nitrobenzol und 2-Nitro-phenol bei 20°: WEI., H., KAWENOKI, *J. pr.* [2] **113**, 172; mit Methanol zwischen 0° und 58,3°: BÜCHNER, PRINS, *Versl. Akad. Amsterdam* **25** [1916/17], 1372, 1374; zwischen 0° und 54,7°: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 229, 230; vgl. DR., *Z. El. Ch.* **31**, 410; von binären Gemischen mit sek. Butylalkohol bei 0,32° und 20,34°: ROLAND, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37** [1928], 129; mit Phenol und Anisol bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, SCHULER, *M.* **45**, 428, 430; mit o-, m- und p-Kresol bei 15°: WEI., SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* **46**, 3; mit Aceton bei verschiedenen Temperaturen: SCHMIDT, *Ph. Ch.* **121**, 245; mit Buttersäure: WEI., HENKE, KATSCHINKA, *Z. anorg. Ch.* **153**, 42.

Partialdruck des Schwefelkohlenstoffs über Gemischen mit Benzol bei 20°: DORNTE, *J. phys. Chem.* **33**, 1323; über Gemischen mit Methanol bei 38,9°, auch in Gegenwart verschiedener gelöster Substanzen: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 235; vgl. DR., *Z. El. Ch.* **31**, **410**; über Gemischen mit sek. Butylalkohol: ROLAND. Zusammensetzung des Dampfes beim Destillieren eines Gemisches mit Tetrachlorkohlenstoff: PAHLAVOUNI, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 539; *C.* **1928** I, 477.

Dichte bzw. spezifisches Volumen von Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff bei 20° und 40°: GRUNERT, *Z. anorg. Ch.* **164**, 260; bei 25°: WILLIAMS, OGG, *Am. Soc.* **50**, **97**; von Schwefel in Schwefelkohlenstoff: ROSENTAL, *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 389, 392, 394; *C.* **1929** I, 975; von Schwefeldioxyd in Schwefelkohlenstoff bei 25°: LEWIS, *Am. Soc.* **47**, 632; von binären Gemischen mit Chloroform und Äthylenbromid bei 25°: HIROBE, *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo* [1] **1**, 208; *C.* **1926** II, 1383; mit Tetrachlorkohlenstoff bei 25°: HI.; bei 18°: ROLINSKI, *Phys. Z.* **29** [1928], 659; mit Hexan bei 25°: WILLIAMS, *Phys. Z.* **29**, 178; WI., OGG, *Am. Soc.* **50**, 96; mit Pinen bei 25°: HI.; mit Benzol bei 18°: RO.; bei 20°: RAKSHIT, *Z. El. Ch.* **31**, 321; bei 20° und 40°: HERZ, SCHELIGA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 166; bei 25°: HI., *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo* **1**, 207; WI.; WI., OGG; mit Chlorbenzol und Nitrobenzol bei 25°: WI., OGG; mit Toluol bei 20° und 40°: HERZ, SCH.; mit Naphthalin und Anthracen bei 25°: WI., OGG; mit Naphthalin und Phenanthren bei 20° und 40°: GRUNERT, *Z. anorg. Ch.* **164**, 257; mit Äther und Äthylacetat bei 25°: HI.; mit Benzoesäure und Zimtsäure bei 25°: WI., OGG; mit Paraldehyd bei 25°: HI. Dichte von ternären Gemischen mit Jod und Benzol und mit Naphthalin und Phenanthren bei 20° und 40°: HERZ, SCHELIGA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 165, 167. Kompressibilität von Gemischen mit Chloroform: KAR, *Phys. Z.* **26**, 738; *C.* **1926** I, 1354; mit Alkohol: KAR, *Phys. Z.* **26**, 467. Volumenänderung beim Mischen mit Chloroform, Benzol, Toluol und Aceton: G. C. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **121**, 252; mit Hexan und Äthylacetat: PEEL, MADGIN, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **32**, 288; mit Benzol: RAKSHIT. Zur Volumänderung beim Mischen mit Methanol oder Aceton vgl. WASHBURN, *J. chem. Educ.* **6**, 1145; *C.* **1929** II, 1125. Beim Mischen von Schwefelkohlenstoff-Dampf mit Ätherdampf nimmt das Volumen zu (SCHULZE, *Z. anorg. Ch.* **118**, 223).

Viscosität von Lösungen von Jod, Naphthalin und Phenanthren in Schwefelkohlenstoff bei 20° und 40°: HERZ, SCHELIGA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 162; von Schwefeldioxyd in Schwefelkohlenstoff bei 25°: LEWIS, *Am. Soc.* **47**, 632; von binären Gemischen mit Methyljodid bei 0°: THORPE, RODGER, *Soc.* **71** [1897], 367; vgl. MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 359; *C.* **1925** I, 2526; mit Benzol und Toluol bei 20° und 40°: H., SCH., *Z. anorg. Ch.* **169**, 166; mit Naphthalin und Phenanthren bei 20° und 40°: H., SCH., *Z. anorg. Ch.* **169**, 165; mit Phenol und Anisol bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, SCHULER, *M.* **45**, 433, 435; mit o-, m- und p-Kresol bei 15°: WEI., SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* **46**, 5, 8; mit Aceton bei 15°, 25° und 35°: YAJNIK, Mitarb., *Ph. Ch.* **118**, 314. Viscosität einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff + Benzol bei 20° und 40°: H., SCH., *Z. anorg. Ch.* **169**, 167. Diffusion von Jod in Schwefelkohlenstoff: MILLER, *Pr. roy. Soc.* [A] **106** [1924], 737; in Schwefelkohlenstoff und in Gemischen mit Alkohol und Äther: GRÓH, KELP, *Z. anorg. Ch.* **147**, 325, 329.

Oberflächenspannung von mit Kohlendioxyd gesättigtem Schwefelkohlenstoff: TAMAMUSHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 173; *C.* **1926** II, 2885; von Lösungen von Jod, Naphthalin und Phenanthren in Schwefelkohlenstoff bei 20° und 40°: HERZ, KNAEBEL, *Ph. Ch.* **131**, 403; von binären Gemischen mit Phenol und Anisol bei 15°: WEISSENBERGER, SCHUSTER, SCHULER, *M.* **45**, 433, 435; mit o-, m- und p-Kresol bei 15°: WEI., SCHUSTER, WOJNOFF, *M.* **46**, 5, 8; mit Aceton bei 6°: FAUST, *Z. anorg. Ch.* **154**, 63; bei 15°, 25° und 35°: YAJNIK, SHARMA, BHARADWAJ, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 71; *C.* **1926** II, 2147. Zeitliche Änderung der Oberflächenspannung von Gemischen mit Toluol: TRIMBLE, *J. phys. Chem.* **32**, 1217. Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 17—18°: REYNOLDS, *Soc.* **119**, 475; bei 20°: HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 703; H., *Ph. Ch.* [A] **139**, 676; bei 30°: POUND, *Soc.* **123**, 583, 584. Die Grenzflächenspannung gegen Wasser wird durch Zusatz geringer Mengen Benzol, Butylalkohol oder Phenol stark verringert (K. H. MEYER, *Bio. Z.* **208**, 25). Grenzflächenspannung gegen Quecksilber bei 20°: H., GRAFTON, *Am. Soc.* **42**, 2537; gegen Methanol bei 20°: REHBINDER, *Bio. Z.* **187**, 23. Einfluß einer dünnen Wandschicht auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* **138**, 111.

Adsorption des Dampfes an aktivierte Holzkohle zwischen 0° und 300°: COOLIDGE, *Am. Soc.* **46**, 616; an technische aktive Kohle bei —15,3°: GOLDMANN, POLANYI, *Ph. Ch.* **132**, 333; bei 18°: TRAUBE, BIRUTOWITSCH, *Koll.-Z.* **44**, 235; *C.* **1928** I, 2366. Geschwindigkeit der Adsorption von Schwefelkohlenstoff-Dampf an Cocosnußkohle: TRYHORN, WYATT, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 135; *C.* **1926** II, 1518. Adsorption von Schwefelkohlenstoff-Dampf an Aluminiumoxyd-Gel bei 25°: PERRY, *J. phys. Chem.* **29**, 1466; an Kieselsäure-Gel bei 30°: HOLMES, *Bl.* [4] **43**, 285; an Titandioxyd, Thoriumoxyd und Cer(IV)-oxyd bei 24—25°: NIKITIN, JURJEW, *Ж.* **61**, 1033; *C.* **1930** I, 347; an Glaspulver bei 19°: ISSELSTEIN, *Phys. Z.* **29**, 877; *C.* **1929** II, 273. Aufnahme von Schwefelkohlenstoff-Dampf durch entwässerten Chabasit: WEIGL, BEZNER, *Sber. Ges. Naturwiss. Marburg* **62**, 77; *C.* **1928** I, 2168. Adsorption

von flüssigem Schwefelkohlenstoff an Tierkohle bei 25°: DRIVER, FIRTH, *Soc.* **121**, 2411. Adhäsionsspannung und Adhäsionsarbeit zwischen flüssigem Schwefelkohlenstoff und Kohle oder Kieselsäure: BARTELL, OSTERHOF, *Ph. Ch.* **130**, 723. Schwefelkohlenstoff wird aus Lösungen in Petroleum-Destillaten durch Aluminiumoxyd-Gel nicht adsorbiert (CHOWDHURY, BAGCHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 119; *C.* **1928** I, 2683). Adsorption von Jod aus Schwefelkohlenstoff durch akt. Kohle: TRIVIDIC, *Rev. gén. Colloïdes* **7**, 72; *C.* **1929** I, 2863; von gesättigten acyclischen Carbonsäuren aus Schwefelkohlenstoff an Kohle: NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **136**, 26. Dichte von in Schwefelkohlenstoff getauchter Holzkohle: CUDE, HULETT, *Am. Soc.* **42**, 395; HARKINS, EWING, *Am. Soc.* **43**, 1790; Porenvolumen: HA., EWING. Schwefelkohlenstoff breitet sich nicht auf einer Wasseroberfläche aus (HA., FELDMAN, *Am. Soc.* **44**, 2671; HA., *Colloid Symp. Mon.* **5** [1927], 45; *Ph. Ch.* [A] **139**, 676; RAMDAS, *Indian J. Phys.* **1** [1926/27], 20). Über Ausbreitung innerhalb einer kleinen Luftblase in Wasser vgl. MCTAGGART, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 252; *C.* **1928** I, 1942.

Spezifische Wärme von Gemischen mit Chloroform oder Äther bei —30°, —10° und +20°: SCHULZE, *Verh. dtsch. phys. Ges.* **14** [1912], 350, 353; von Gemischen mit Methanol bei 20°: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 222. Verdampfungswärme von Gemischen mit Aceton bei 21,5°: FAUST, *Ph. Ch.* **113**, 487. Wärmetönung beim Mischen mit Chloroform, Benzol und Toluol bei 20°: G. C. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **121**, 252; mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenbromid, Pinen und Benzol bei 25°: HIROBE, *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo* **1**, 207; *C.* **1926** II, 1383; mit Hexan bei 25°: PEEL, MADGIN, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **32**, 288; mit Dekahydronaphthalin bei 20°: WEISSENBERGER, HENKE, SPERLING, *M.* **46**, 485; mit Nitrobenzol bei 20°: W., HE., KAWENOKI, *J. pr.* [2] **113**, 172; beim Mischen mit Methanol bei 20° und 36°: DRUCKER, WEISSBACH, *Ph. Ch.* **117**, 222; mit Aceton bei 20°: SCHMIDT; mit Äther, Äthylacetat und Paraldehyd bei 25°: HI.; mit Äthylacetat bei 25°: P., M., B. Wärmetönung der Adsorption von Schwefelkohlenstoff-Dampf an aktivierte Holzkohle bei 0°: LAMB, COOLIDGE, *Am. Soc.* **42**, 1153; bei 25°: PEARCE, MCKINLEY, *J. phys. Chem.* **32**, 369; der Benetzung von technischer aktiver Kohle mit Schwefelkohlenstoff: ANDRESS, BERL, *Ph. Ch.* **122**, 86; von aktivierter Zuckerkohle mit Gemischen von Schwefelkohlenstoff und 1-Brom-naphthalin: BARTELL, FU, *J. phys. Chem.* **33**, 1763.

Optische, elektrische und magnetische Eigenschaften. Brechungsindices von Gemischen mit Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: PAHLAVOUNI, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36** [1927], 542; von Gemischen mit Benzol bei 19°: ANOSSOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3** [1926], 389. Schlierenbildung beim Mischen mit Gasolin: DODD, *J. phys. Chem.* **31**, 1761. Absorptionsspektrum von Lösungen von Brom in Schwefelkohlenstoff im sichtbaren Gebiet: PURKAYASTHA, GHOSH, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4** [1927], 411; von Jod in Schwefelkohlenstoff im sichtbaren Gebiet: GRÓH, *Z. anorg. Ch.* **162**, 288; von Gemischen mit Distickstoffpentoxyd im Ultrarot: DANIELS, *Am. Soc.* **47**, 2860, 2862. Lichtstreuung an der Grenzfläche Methanol-Schwefelkohlenstoff bzw. in Gemischen mit Methanol: MANDELSTAM, *Ann. Phys.* [4] **41** [1913], 620; RAV, *Pr. indian Assoc. Cult. Sci.* **9**, 24; *C.* **1926** II, 2270; RAMAN, RAMDAS, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 277, 279; *C.* **1926** I, 838; vgl. CHOUCROUN, *J. Chim. phys.* **20**, 376; in Gemischen mit Äther: MARTIN, LEHRMAN, *J. phys. Chem.* **26**, 80; in Gemischen mit Aceton: RAV, *Phys. Rev.* [2] **22**, 83; *C.* **1924** I, 282. Wirkung des Dampfes auf das Funkenspektrum von Quecksilber und Thallium: GIBSON, NOYES, *Am. Soc.* **43**, 1258.

Dielektr.-Konstante von Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff bei 25°: WILLIAMS, OGG, *Am. Soc.* **50**, 97; von Schwefel in Schwefelkohlenstoff: ROSENTAL, *Bl. Acad. polon.* [A] **1928**, 389, 392, 394; *C.* **1929** I, 975; von binären Gemischen mit Chloroform und Hexan bei 25°: SAYCE, BRISCOE, *Soc.* **1926**, 2627; mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bei 18°: GRÜTZMACHER, *Z. Phys.* **28**, 347; *C.* **1925** I, 19; ROLINSKI, *Phys. Z.* **29** [1928], 659, 661; mit Hexan und Benzol bei 25°: WILLIAMS, *Phys. Z.* **29**, 178; WI., OGG, *Am. Soc.* **50**, 96, 98; mit Benzol bei 11°: GOLUBKOW, *C.* **1927** I, 144; mit Chlorbenzol, Nitrobenzol, Naphthalin, Anthracen, Phenol, Benzoesäure und Zimtsäure bei 25°: WI., OGG; mit 2-Chlor-phenol bei 25°: SAYCE, BRISCOE. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei 25°: RABINOWITSCH, *Ph. Ch.* **119**, 77; Ж. **58**, 236. Elektrische und magnetische Doppelbrechung von Suspensionen verschiedener Pulver in Schwefelkohlenstoff: PROCOPIU, *C. r.* **172**, 1173; **173**, 353; *Ann. Physique* [10] **1**, 235, 254, 257. Einw. auf die Ionisierung explodierender Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische: GARNER, SAUNDERS, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 334; *C.* **1927** I, 247.

Magnetische Susceptibilität von binären Gemischen mit Benzol und Aceton: TRIFONOW, *Izv. Inst. fiz.-chem. Anal.* **3**, 435; *C.* **1927** I, 2635. Magnetische Rotationsdispersion von Gemischen mit Aceton: TR., *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 438; *C.* **1927** I, 2635; **1929** I, 2148.

Reaktionsgeschwindigkeiten in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff. Geschwindigkeit der Einw. von Brom auf Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff im Licht: MATHUR, GUPTA, BHATHNAGAR, *Indian J. Phys.* **2** [1927/28], 246. Herabsetzung der Zündfunkenenergie von Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemischen durch Schwefelkohlenstoff: BREWER, *Pr. nation. Acad. USA.* **13**, 692; *C.* **1927** II, 2158. Schwefelkohlenstoff beschleunigt die Reaktion

von Natriumazid mit Jod in wäßr. Lösung (FEIGL, CHARGAFF, *Fr.* **74**, 376). Einfluß von Schwefelkohlenstoff auf die Zersetzung von Distickstoffpentoxyd: BUSSE, DANIELS, *Am. Soc.* **49**, 1259; auf die Rauchentwicklung bei der Oxydation von Dithiokohlensäure-O.S-dimethylester an der Luft: DELÉPINE, *Bl.* [4] **31**, 780; auf die Hydrierung von Cyclohexen, Nitrobenzol, Acetophenon und Zimtsäure bei Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol: VAVON, HUSSON, *C. r.* **175**, 277; auf die Umsetzung von Silbersaccharin mit Brom und Jod: FEIGL, CHARGAFF, *M.* **49**, 421, 426; F., BONDI, *M.* **53/54**, 519. Schwefelkohlenstoff erhöht die Klopffestigkeit von Motortreibstoffen (EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 279; *C.* **1928** II, 211).

Chemisches Verhalten.

Schwefelkohlenstoff wird bei ultravioletter Bestrahlung allmählich unter Abscheidung von Schwefel zersetzt (BRUHAT, PAUTHENIER, *C. r.* **178**, 1536). Beim Bestrahlen einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit ultraviolettem Licht entsteht polymeres Kohlenstoffmonosulfid (S. 150) (DORAN, GILLAM, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 259 T; *C.* **1928** II, 2438). Über Eigenschaften des beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff auf hohe Temperatur entstehenden Kohlenstoffs vgl. LEDERER, F.P. 637817; *C.* **1928** II, 480. Zersetzung bei der Einw. eines hochfrequenten elektromagnetischen Wechselfeldes auf den Dampf unter geringem Druck: MOENS, JULIARD, *Bl. Acad. Belgique* [5] **13**, 205; *C.* **1927** II, 665. Übergang in Kohlensubsulfid (vgl. E I 81) erfolgt auch bei der Einw. eines Zink-Lichtbogens auf Schwefelkohlenstoff (STOCK, BRANDT, FISCHER, *B.* **58**, 644). Reiner trockener Schwefelkohlenstoff wird beim Leiten über Bimsstein oder blaues Wolframoxyd bei Temperaturen bis 400° nicht verändert; in Gegenwart von Spuren Wasser bildet sich Schwefelwasserstoff (GILFILLAN, *Am. Soc.* **44**, 1329); Hydrolyse unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd erfolgt auch bei der Einw. von schwach geglühter „gewachsener Tonerde" (GURWITSCH, *Ph. Ch.* **107**, 240).

Explosionsgrenzen von Gemischen aus Schwefelkohlenstoff-Dampf und Luft: BERL, H. FISCHER, *Z. El. Ch.* **30**, 30, 33. Explosionstemperaturen von Gemischen mit Sauerstoff bei verschiedenen Drucken: SAGULIN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 283. Entzündungstemperatur von Gemischen mit Sauerstoff: DIXON, *R.* **44**, 308; von Gemischen mit Luft: TIZARD, PYE, *Phil. Mag.* [6] **44**, 116, 117; *C.* **1923** I, 1385; MASSON, HAMILTON, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1337; **20**, 814; *C.* **1926** I, 943; II, 1986; EGERTON, GATES, *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 258; *C.* **1928** II, 211. Einfluß von Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff auf die Entzündungstemperatur von Gemischen mit Sauerstoff oder Luft: D., *R.* **44**, 308, 310; von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff auf die Entzündungstemperatur von Gemischen mit Luft: WHITE, *Soc.* **1927**, 802. Entzündungstemperatur von Gemischen mit Methan, Äthylen und Acetylen in Luft: D., *R.* **44**, 311, 312, 313; von Gemischen mit Methan, Pentan und Acetylen in Luft: WH., *Soc.* **1927**, 802. Fortpflanzung der Flammenwelle bzw. Explosionswelle in Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff-Gemischen: LAFFITTE, *C. r.* **176**, 1393; **177**, 178; **179**, 1395; *Ann. Physique* [10] **4**, 618, 621, 622, 627, 632, 647; CAMPBELL, *Soc.* **121**, 2486; vgl. a. C., WOODHEAD, *Soc.* **1927**, 1575; in Gemischen mit Sauerstoff und Stickstoff: C., ELLIS, *Soc.* **125**, 1958; E., STUBBS, *Soc.* **125**, 1960; in Gemischen mit Sauerstoff und Luft: HUNN, BROWN, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 1037; *C.* **1928** II, 2535; in Gemischen mit Luft: WHITE, *Soc.* **121**, 1257; **1928**, 752; E., *Soc.* **123**, 1438, 1443; *Fuel* **7**, 300, 449, 526; *C.* **1929 I, 1639**; in Gemischen mit Luft und anderen brennbaren oder nicht brennbaren Gasen oder Dämpfen: WH., *Soc.* **121**, 2570, 2572, 2574; **1927**, 794; **1928**, 755, 761. Essigsäure hemmt die Fortpflanzung der Flamme in Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemischen (WH., *Soc.* **1927**, 802). Flammenspektrum von explodierenden Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff-Gemischen: LAFFITTE, *C. r.* **178**, 2176. Maximaler Druck bei der Explosion von Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemischen: 8,2 kg/cm² bei —12° (ANONYMUS, *Jber. chem.-tech. Reichsanst.* **7** [1928], 244). Druckverlauf bei der durch Kompression hervorgerufenen Explosion von Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemischen: TIZARD, PYE, *Phil. Mag.* [6] **44**, 111. Explosion von Gemischen aus Schwefelkohlenstoff und flüssiger Luft: BILTZ, *Ch. Z.* **49**, 1001; *C.* **1926** I, 981; vgl. HENGLEIN, *Ch. Z.* **49**, 1037; *C.* **1926** I, 981; ANSCHÜTZ, *B.* **59**, 455. Phosphorescenz bei der langsamen Verbrennung von Schwefelkohlenstoff-Luft-Gemischen: GILL, MARDLES, TETT, *Trans. Faraday Soc.* **24**, 576; *C.* **1929** I, 834. Bei der Verbrennung von Gemischen mit Methan und Luft mit phosphoreszierender Flamme bildet sich polymeres Kohlenstoffmonosulfid (S. 150) (DIXON, *R.* **44**, 313).

Bei der Überführung von Schwefelkohlenstoff in Perchlormethylmercaptan durch Chlorierung bilden sich höhersiedende Nebenprodukte, die beim Aufbewahren in Gegenwart von Eisen bei 37° in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Schwefel zerfallen (DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1790). Beim Aufbewahren einer 0,1 n-Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff nimmt der Bromgehalt infolge Bildung von Tetrabromkohlenstoff und Dischwefeldibromid allmählich ab (KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT, *Ar.* **1925**, 35). Zur Einw. von Brom in Gegenwart von Wasser (HELL, URECH, *B.* **15** [1882], 990) vgl. WIBAUT, *R.* **41**, 161. Hydrolyse unter der Einw. von Katalysatoren s. oben. Entgegen älteren Angaben

(H 3, 202, 203) wird die Bildung von Ammoniumtrithiocarbonat aus Schwefelkohlenstoff und wäßr. Ammoniak durch einen Überschuß an Schwefelkohlenstoff begünstigt (WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 827). Schwefelkohlenstoff liefert beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 160° Thioharnstoff und Ammoniumrhodanid in je nach den Reaktionsbedingungen wechselndem Mengenverhältnis (GILFILLAN, *Am. Soc.* **42**, 2078; vgl. INGHILLERI, *G.* **39** I [1909], 635). Beim Erhitzen von 2 Mol Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol Hydrazinhydrat in Gegenwart von Wasser auf 140—150° im Rohr oder mit 1 Mol Hydrazinhydrat und 1 Mol alkoh. Kalilauge auf 100° im Rohr entsteht 3.6-Dithion-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin $SC{<}{}^{NH\cdot NH}_{NH\cdot NH}{>}CS$ (Syst. Nr. 4131); dieses entsteht auch beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Thiocarbohydrazid in Gegenwart von Wasser im Rohr auf 130—140° (GUHA, DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 144, 145; *C.* **1925** I, 1999). Beim Eintragen von mit absol. Alkohol verd. Schwefelkohlenstoff in ein Gemisch aus Hydrazinhydrat und absolut-alkoholischer Kalilauge entsteht dithiocarbazinsaures Kalium (BUSCH, *J. pr.* [2] **93** [1916], 59); analog erhält man durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit 1 Mol Hydrazinhydrat und überschüssigem Ammoniak in Alkohol das Ammoniumsalz der Dithiocarbazinsäure (LOSANITSCH, *Soc.* **119**, 764). Schwefelkohlenstoff gibt mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** II, 142) oder in Wasser (SMITH, WILCOXON, BROWNE, *Am. Soc.* **45**, 2604) Azidodithioameisensäure. Geschwindigkeit der Reaktion von Schwefelkohlenstoff-Dampf mit Kaliumazid und Natriumazid in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur: BROWNE, HOEL, *Am. Soc.* **44**, 2109. Reaktion mit wäßr. Kaliumazid-Lösung in Gegenwart von Jod bei Zimmertemperatur: B., H., *Am. Soc.* **44**, 2109. Beim Kochen von Schwefelkohlenstoff mit Natriumazid in Alkohol entsteht Natriumrhodanid (STOLLÉ, *B.* **55**, 1296).

Schwefelkohlenstoff wirkt auf Natrium bei 150° nicht ein (B. FETKENHEUER, H. FETKENHEUER, LECUS, *B.* **60**, 2536). Bei der Einw. von flüssiger Kalium-Natrium-Legierung entsteht eine gelblichbraune, sehr explosive Substanz (THORPE, *Soc.* **55** [1889], 220). Beim Eintragen des aus Schwefelkohlenstoff und 0,8%igem Natriumamalgam entstandenen Reaktionsprodukts in 90%igen Alkohol und Einleiten von Methylchlorid in die erhaltene rote Lösung entstehen die beiden Tetrathiooxalsäure-dimethylester (E II **2**, 515), Methylxanthogensäure-methylester, Trithiokohlensäure-dimethylester, Dimethylsulfid und Tetrakismethylmercapto-äthylen; dieselben Produkte außer Methylxanthogensäure-methylester bilden sich auch beim Behandeln der aus Schwefelkohlenstoff und Natriumamalgam oder aus Schwefelkohlenstoff und Natrium in flüssigem Ammoniak entstehenden Produkte mit Dimethylsulfat (B. FETKENHEUER, H. FETKENHEUER, LECUS, *B.* **60**, 2530, 2536, 2537). Zur Einw. von Natronlauge auf Schwefelkohlenstoff vgl. WEELDENBURG, *R.* **47**, 496, 511, 512; KITA, TOMIHISA, *Cellulosech.* **10**, 135; *C.* **1929** II, 2958; zur Einw. von alkoh. Kalilauge vgl. BRUCHHOLD, *C.* **1928** I, 2499. Wärmetönung bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Natriumsulfid und Natriumdisulfid in absol. Alkohol: YEOMAN, *Soc.* **119**, 45. Bei der Einw. auf Natriumdisulfid in Alkohol entsteht das Natriumsalz der Perthiokohlensäure (S. 162); dieses bildet sich auch neben Schwefel bei der Einw. auf Natriumpolysulfide (Y.; vgl. GÉLIS, *C. r.* **81** [1875], 282). Schwefelkohlenstoff gibt beim Aufbewahren mit kalt gesättigter wäßriger Quecksilber(II)-acetat-Lösung in verschlossenem Gefäß das Salz $S(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (E II **2**, 118) (BERNARDI, ROSSI, *G.* **52** I, 140). Korrosion von Metallen durch Schwefelkohlenstoff: WOOD, SHEELY, TRUSTY, *Ind. Eng. Chem.* **17** [1925], 799.

Schwefelkohlenstoff gibt mit Acetylen beim Überleiten über Ton bei ca. 700° Thiophen (BRISCOE, PEEL, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 2857). Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Schwefelkohlenstoff und 2 Mol absol. Alkohol über Titandioxyd bei 300—360° entstehen unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung geringe Mengen Äthylmercaptan und höhersiedende Produkte; beim Leiten über Thoriumoxyd bei 300—400° oder über Wolfram(V)-oxyd bei 360° tritt die Bildung von Äthylmercaptan noch weiter zurück (GILFILLAN, *Am. Soc.* **44**, 1329). Liefert mit Diazomethan in Äther bei Zimmertemperatur ein sehr übelriechendes, unbeständiges öliges Produkt (ROTTER, *M.* **47**, 494). Gibt mit Dimethylketen und wenig Trimethylamin in Äther bei —80° in Stickstoffatmosphäre die Verbindung $(C_{22}H_{30}O_5S_4)_x$ (S. 151), in Gegenwart von Kohlendioxyd die Verbindung $(C_{19}H_{24}O_6S_4)_x$ (S. 151) (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* **8**, 321). Schwefelkohlenstoff gibt mit der gleichen Menge Benzaldehyd (ca. $^3/_4$ Mol) in überschüssigem konzentriertem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Thiobenzaldin $C_6H_5\cdot HC{<}{}^{S\cdot CH(C_6H_5)}_{S\cdot CH(C_6H_5)}{>}NH$ (Syst. Nr. 4409) (WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 829); bei der Umsetzung mit 2 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Ammoniak in Alkohol entsteht Carbobenzothialdin $C_{15}H_{14}N_2S_2$ (s. bei Benzaldehyd, Syst. Nr. 622) (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 764). Beim Erhitzen von im Überschuß angewandtem Schwefelkohlenstoff mit Guanidin in Alkohol auf 100° im Rohr entsteht Guanidin-trithiocarbonat (STRACK, *H.* **180**, 208). Schwefelkohlenstoff liefert beim Kochen mit Semicarbazid-hydrochlorid und alkoh. Kalilauge das Kaliumsalz der Semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2281). Bei der analogen Umsetzung mit Thiosemicarbazid und alkoh. Kalilauge bildet sich das Kaliumsalz der

Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) (A., B.; GUHA, *Am. Soc.* **44**, 1516), während man beim Erhitzen mit Thiosemicarbazid und Wasser im Rohr auf 150° 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin und geringe Mengen 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin erhält (GUHA). Reaktion mit Thiocarbohydrazid s. S. 148. Bei zweimonatigem Aufbewahren eines Gemisches aus Schwefelkohlenstoff und Perchlormethylmercaptan in Gegenwart von Eisen und Eindampfen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad erhält man Bis-trichlormethyl-trisulfid und Tetrachlorkohlenstoff (DELÉPINE, GIRON, *Bl.* [4] **33**, 1788). Schwefelkohlenstoff liefert in alkoh. Lösung mit 1 Mol Hydrazin und 1 Mol Methylamin in der Kälte das Methylaminsalz der Dithiocarbazinsäure; reagiert analog mit Hydrazin einerseits und Äthylamin oder Tetramethylammoniumhydroxyd andererseits (LOSANITSCH, *Soc.* **119**, 765). Bei gleichzeitiger Einw. von Hydrazinhydrat und Anilin in Alkohol entstehen die Hydrazinsalze der Dithiocarbazinsäure und der Dithiocarbanilsäure (Lo.). Über den Mechanismus der Bildung von N.N'-Diphenylthioharnstoff beim Erhitzen mit Anilin vgl. SNEDKER, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 74 T; *C.* **1925** I, 1706. N.N'-Diphenyl-thioharnstoff entsteht auch beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Anilin und etwas Schwefel in Wasser auf ca. 60° (AGFA, D. R. P. 387762; *C.* **1924** II, 404; *Frdl.* **14**, 358), während man bei 3-stdg. Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit äquimolekularen Mengen Anilin und Schwefel im Rohr auf 260° 2-Mercapto-benzthiazol (Syst. Nr. 4278) erhält (AZZALIN, *G.* **55**, 898). Schwefelkohlenstoff liefert beim Erhitzen mit Benzalanilin im Autoklaven auf 170° Phenylsenföl, Stilben und geringere Mengen Thiocarbanilid, Thiobenzanilid und Tetraphenylthiophen sowie teerige Produkte (BIGELOW, *Am. Soc.* **47**, 194, 195). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Spermin (Syst. Nr. 344) in absol. Alkohol bei 100° im Rohr entsteht 1.1'-Tetramethylen-bis-[2-thion-hexahydro-pyrimidin] (Formel I; Syst. Nr. 3557) (WREDE, STRACK, HETTCHE, *H.* **173**, 67; vgl. a. ST., *H.* **180**, 198). Liefert mit 4'-Jod-6-amino-3-methyl-diphenylamin in siedendem Alkohol 1-[4-Jod-phenyl]-6-methyl-benzimidazolthion (Formel II) (JACOBSON, *A.* **427**, 158). Gibt mit 1 Mol Benzidin

I. $H_2C{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ NH - CS\end{matrix}{>}N\cdot[CH_2]_4\cdot N{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CS - NH\end{matrix}{>}CH_2$

II. $CH_3\cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}NH\\ N(C_6H_4I)\end{matrix}{>}CS$

in siedendem Alkohol N-Thiocarbonyl-benzidin (BORODIN, *J.* **1860**, 356; STRAKOSCH, *B.* **5** [1872], 239; ROSSI, CECCHETTI, *G.* **55**, 97; LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2478) und N.N'-Bis-[4'-amino-diphenylyl-(4)]-thioharnstoff (R., CE.). Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol Benzidin bei Gegenwart von frisch dargestelltem Zinn(II)-oxyd in siedendem Alkohol führt zu N.N'-Bis-[4'-amino-diphenylyl-(4)]-dithiooxamid (CECCHETTI, SARTI, *G.* **58**, 759). Schwefelkohlenstoff liefert bei gleichzeitiger Einw. von Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin in Alkohol das Hydrazinsalz der ω-Phenyl-dithiocarbazinsäure (LOSANITSCH, *Soc.* **119**, 765). Gibt mit 1.6-Dimethyl-4-äthyl-2-methylen-1.2-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung der Formel III (Syst. Nr. 4330) (MUMM, *A.* **443**, 283, 302). Reagiert mit Pyrazolon-(3) beim Kochen mit Äthylbromid oder Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von Pyrazolon-(3)-dithiocarbonsäure-(4)-äthylester (BENARY, SCHMIDT, *B.* **57**, 521).

III. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}\begin{matrix}C(C_2H_5){=}C{<}\begin{matrix}CO - S\\ \end{matrix}\\ \end{matrix}$ … Ring: $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C=C(CH_3)-N(CH_3)-C(=CH-CS-S-CO-)=C(C_2H_5)$

Physiologisches Verhalten.

Über die physiologische Wirkung des Schwefelkohlenstoffs bei Menschen und Säugetieren vgl. F. FLURY, F. ZERNIK, Schädliche Gase [Berlin 1931], S. 298; E. GROSS in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 227—232; vgl. a. K. H. MEYER, HOPFF, *H.* **126**, 291; REDAELLI, *Ber. Physiol.* **32** [1925], 833; MICHELE, *Ber. Physiol.* **32**, 833. Giftwirkung auf Kaninchen im Gemisch mit Schwefelwasserstoff: R. FISCHER, *Bio. Z.* **141**, 542. Gewerbehygienisches: EGGERT, *Ch. Z.* **52** [1928], 289; BRIGHTMAN, *C.* **1930** II, 2447. Giftigkeit für Insekten s. u. bei Verwendung zur Schädlingsbekämpfung. Wirkung auf das Pflanzenwachstum: CURINI-GALLETTI, *Staz. sperim. agrar. ital.* **57**, 135; *C.* **1924** II, 850; MUTH, VOIGT, *Landw. Jb.* **66** Erg.-Bd. I, 322; *C.* **1927** II, 2420; VAN DER GROOT, *C.* **1928** I, 2204.

Verwendung.

Der größte Teil des Schwefelkohlenstoff-Verbrauchs entfällt auf die Herstellung von Viscosekunstseide und Zellwolle. Patentliteratur darüber s. in K. SÜVERN, Die künstliche Seide, 5. Aufl. [Berlin 1926], S. 367—587; Ergänzungsband [Berlin 1931], S. 61—149. Verwendung als technisches Lösungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 91; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 225. Anwendung in der Schädlingsbekämpfung: FLUHRER, *C.* **1922** I, 1060; HORST, D. R. P. 343865, 346643, 370750; *C.* **1922** II, 134, 519; **1923** II, 956; ECKHARDT, *Z. Brauw.* **46**, 118; *C.*

1924 I, 94; FLEMING, *J. agric. Res.* **33**, 17; *C.* **1926** I, 1899; II, 2107; FL., WAGNER, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 849; *C.* **1928** II, 1605; MEHLING, *Zbl. Agrikulturch.* **55**, 299; *C.* **1926** II, 1455; I. G. Farbenind., D.R.P. 448371; F.P. 640783; *C.* **1927** II, 1886; **1929** I, 299; F. FLURY, F. ZERNIK, Schädliche Gase [Berlin 1931], S. 539; vgl. a. TITSCHACK, *Z. tech. Biol.* **10**, 127; *C.* **1922** III, 946. — Zur Feuergefährlichkeit vgl. FRITZ, *C.* **1925** I, 183; BEYERSDORFER, BRAUN, *Z. tech. Phys.* **9** [1928], 18.

Analytisches.

Literatur über den Nachweis von Schwefelkohlenstoff: L. ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1923], S. 635; über Nachweis und Bestimmung von Schwefelkohlenstoff: BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. [Berlin 1931—1934], Bd. I, S. 667; Bd. II, S. 67, 126, 418; Bd. III, S. 864, 876, 902; Bd. IV, S. 95, 284; Ergänzungswerk zur 8. Aufl. von J. D'ANS [Berlin 1939—1940], Bd. I, S. 158; Bd. II, S. 31, 166; Bd. III, S. 720. — Nachweis geringer Mengen Schwefelkohlenstoff durch die Beschleunigung der Reaktion von Natriumazid mit Jod in wäßr. Lösung: FEIGL, CHARGAFF, *Fr.* **74**, 378. Nachweis in Tetrachlorkohlenstoff durch Zusatz von wenig Methanol und Bildung des bei 37,1° siedenden azeotropen Gemischs mit Methanol: ATKINS, *Soc.* **117**, 219. Zum Nachweis geringer Mengen in Tetrachlorkohlenstoff kocht man 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff mit 3 cm^3 einer aus 0,5 g Bleiacetat, 20 g Wasser und 20 g Kaliumhydroxyd hergestellten Kaliumplumbit-Lösung und 1 cm^3 absol. Alkohol; bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff tritt eine braune bis blauschwarze Färbung auf; 1 Tl. Schwefelkohlenstoff in 200000 Tln. Tetrachlorkohlenstoff erzeugt noch eine merkliche Dunkelfärbung (PERKINS, *Pharm. J.* [4] **59** [1924], 102; vgl. SACCARDI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 315; *C.* **1926** II, 1891). Vergleich verschiedener Verfahren zum Nachweis in Tetrachlorkohlenstoff: PE. Bestimmung kleiner Mengen in Tetrachlorkohlenstoff durch Schütteln mit alkoh. Kalilauge und jodometrische Titration des entstandenen Äthylxanthogenats: PE. Zur Bestimmung durch Umsetzung mit alkoh. Kalilauge und jodometrische Titration vgl. a. ANDRÉ, *Bl.* [4] **33**, 1678. Anwendung des Verfahrens von HARDING, DORAN (*Am. Soc.* **29**, 1476, 1480; vgl. H 206) zum Nachweis und zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in kleinen Gasvolumina: HUFF, *Am. Soc.* **48**, 81. Bestimmung in Emulsionen durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge, Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung und Wägung der entstandenen Schwefelsäure als Bariumsulfat: FISHER, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1201; *C.* **1927** II, 2565. Bestimmung in Gasgemischen durch Absorption in 1%iger wäßriger Natriumazid-Lösung: CURRIER, BROWNE, *Am. Soc.* **44**, 2853. Bei der Bestimmung nach HOFMANN (*B.* **13** [1880], 1735) empfiehlt es sich, frisch dargestellte Triäthylphosphin-Lösung zu verwenden; die Absorption des Schwefelkohlenstoffs verläuft bei —10° quantitativ (HEGEL, *Z. ang. Ch.* **39**, 431). —Bestimmung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf Grund der Änderung der kritischen Lösungstemperatur des Systems Schwefelkohlenstoff-Eisessig-Wasser: JONES, *Soc.* **123**, 1393. Bestimmung von Arsen in Schwefelkohlenstoff: FAUST, FISCHER, *Z. anorg. Ch.* **158**, 181. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 65; E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 541; vgl. a. COLLINS, *Ind. Eng. Chem.* **19** [1927], 1370.

Additionelle Verbindungen und Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Schwefelkohlenstoff.

Verbindungen mit Schwefelwasserstoff: $CS_2 + H_2S$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (BILTZ, BRÄUTIGAM, *Z. anorg. Ch.* **162**, 51, 52). F: —102°. Bildet Eutektika mit Schwefelkohlenstoff (F: —117°) und mit der nachfolgenden Verbindung (F: —106°). Wird durch kalte verdünnte Säuren sofort zersetzt. Löst in der Kälte nur wenig Schwefel. — $CS_2 + 6H_2S$. Durch thermische Analyse nachgewiesen (BI., BR.). F: —97° (unter Zerfall in die Komponenten). Bildet ein Eutektikum mit der vorangehenden Verbindung. — Verbindung mit Thalliumacetylacetonat $CS_2 + Tl_2C_5H_6O_2$. Orangefarbiges, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 80° (FEIGL, BÄCKER, *M.* **49**, 406). Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Ist gegen verd. Säuren und Basen sehr widerstandsfähig; wird durch konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure zersetzt.

Polymeres Kohlenstoffmonosulfid $(CS)_x$ (vgl. H **3**, 201; E I **3**, 63, 82). *B.* Beim Bestrahlen einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff mit ultraviolettem Licht (DORAN, GILLAM, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 259 T; *C.* **1928** II, 2438). Bei der Verbrennung von Gemischen aus Schwefelkohlenstoff, Methan und Luft mit phosphoreszierender Flamme (DIXON, *R.* **44**, 312, 317). — Rotbraunes Pulver. D: 1,5 (Do., G.). Unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol, Eisessig, Acetonitril und Cyclohexanon, schwer löslich in Anilin und Dimethylanilin, leichter in Pyridin mit rötlichbrauner Farbe (Do., G.). Löslich in warmem

Ammoniak und in Natronlauge mit rötlichbrauner, in konz. Schwefelsäure mit dunkelrotbrauner Farbe; wird aus den alkal. Lösungen durch verd. Mineralsäuren, aus der Lösung in Schwefelsäure durch Wasser unverändert gefällt (Do., G.).

Verbindung $(C_{19}H_{24}O_6S_4)_x$. *B.* Beim Zufügen einiger Tropfen äther. Trimethylamin-Lösung zu einer Lösung von Dimethylketen in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Kohlendioxyd bei —80° (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* **8**, 321). — Pulver (aus Chloroform + Äther). Zeigt in Chloroform keine meßbare Siedepunktserhöhung.

Verbindung $(C_{22}H_{30}O_5S_4)_x$. Zeigt bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol das Mol.-Gew. 6960; ergibt in Chloroform nur sehr geringe Siedepunktserhöhung. — *B.* Beim Zufügen einiger Tropfen äther. Trimethylamin-Lösung zu einer Lösung von Dimethylketen in Schwefelkohlenstoff in Stickstoffatmosphäre bei —80° (STAUDINGER, FELIX, GEIGER, *Helv.* **8**, 320). — Orangerotes Pulver. Zersetzt sich bei 160°. Unlöslich in Petroläther und Alkohol, schwer löslich in Äther, löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton. Die Lösungen sind stark viscos. [OSTERTAG]

Dithiokohlensäure-O-methylester, Methylxanthogensäure $C_2H_4OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot CS_2H$ (H 208; E I 83). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Methylxanthogensäure und ihres Kaliumsalzes in wäßr. Lösung: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 801. — $KC_2H_3OS_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 102—104° (NAVARRO, *An. Soc. españ.* **24**, 127; *C.* **1926** II, 280). Leicht löslich in Alkohol (N.). Gibt mit verschiedenen Alkaloiden krystalline Verbindungen (N.). Verwendung dieser Reaktion zur Erkennung von Alkaloiden: N. — $Co(C_2H_3OS_2)_3$. Schwarze Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 472).

Dithiokohlensäure-O.S-dimethylester, Methylxanthogensäure-methylester $C_3H_6OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot CS_2 \cdot CH_3$ (H 208; E I 83). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (B. FETKENHEUER, H. FETKENHEUER, LECUS, *B.* **60**, 2532). — *B.* Beim Eintragen des aus Schwefelkohlenstoff und 0,8%igem Natriumamalgam entstandenen Reaktionsprodukts in 90%igen Alkohol und folgenden Einleiten von Chlormethan in die erhaltene rote Lösung, neben anderen Produkten (B. F., H. F., L., *B.* **60**, 2530, 2532). — Schwach gelbgrüne Flüssigkeit. Kp_{760}: 168° (F., F., L.). — Methylxanthogensäure-methylester oxydiert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme unter Licht- und Rauchentwicklung (DELÉPINE, *C. r.* **174**, 1291; *Bl.* [4] **31**, 762, 772; *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 339). Über den notwendigen Luft- und Sauerstoffdruck bei der Oxyluminescenz vgl. D. Die Oxydation an der Luft wird durch geringe Mengen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure begünstigt (D.). Durch Schwefeldioxyd, Äther, Petroläther, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Pyridin wird die Oxydation und Rauchentwicklung an der Luft verhindert; bei Ammoniakzusatz tritt sie wieder auf (D.). Verhalten an der Luft in Gegenwart von Thioessigsäure-O-methylester oder -O-äthylester, Thiokohlensäure-O-methylesterchlorid und Dithiokohlensäure-S-methylester-O-propylester: D. Methylxanthogensäure-methylester gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr Ammoniumrhodanid (F., F., L.).

Dithiokohlensäure-S.S-dimethylester $C_3H_6OS_2 = CO(S \cdot CH_3)_2$ (H 209; E I 83). *B.* Beim Kochen von 1-[Bis-methylmercapto-methylen]-semicarbazid mit starker Säure (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2282).

Dithiokohlensäure-O-äthylester, Äthylxanthogensäure, „Xanthogensäure" $C_3H_6OS_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS_2H$ (H 209; E I 83). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Bis-[äthoxy-thioformyl]-trisulfid oder -tetrasulfid (S. 155) (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 493). Zur Darstellung des Kaliumsalzes aus Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge vgl. SINKINSON, *Eng. Mining J.* **124**, 1018; *C.* **1928** I, 900; BRUCHHOLD, *Eng. Mining J.* **125**, 338; *C.* **1928** I, 2499. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 801. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 0°: H., BU., *B.* **59**, 796. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $2{,}8 \times 10^{-2}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (H., BU.). Geschwindigkeit des Zerfalls in wäßr. Lösung bei 0°: H., BU. Einfluß von Kaliumäthylxanthogenat auf die Autoxydation von α-Furyläthylen: MOUREU, DUFRAISSE, JOHNSON, *Bl.* [4] **43**, 589. — Eine aus Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge hergestellte Lösung des Kaliumsalzes gibt beim Einleiten von Ammoniak Thiocarbamidsäure-O-äthylester (ROY, RÂY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 342; *C.* **1928** I, 490). 2 Mol Kaliumsalz liefern bei Einw. auf eine bei 0° mit Stickoxyd gesättigte Lösung von Eisen-(II)-sulfat in 50%igem Alkohol Dinitroso-eisen(II)-xanthogenat $Fe(NO)_2(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ (MANCHOT, DAVIDSON, *B.* **62**, 682). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Eisentetranitrosyl $Fe(NO)_4$ auf Kaliumäthylxanthogenat (MAN., ENK, *A.* **470**, 283). Ein Gemisch von Eisen(II)-sulfat

und Kaliumäthylxanthogenat absorbiert Kohlenoxyd (MAN., DA.). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Schwefeldichlorid in Äther oder Wasser entsteht Bis-[äthoxy-thioformyl]-trisulfid, mit Dischwefeldichlorid Bis-[äthoxy-thioformyl]-tetrasulfid (Tw.). Über die Umsetzung von Kaliumäthylxanthogenat mit linksdrehender Brombernsteinsäure in Natronlauge bei Gegenwart von Kaliumnitrat zu rechtsdrehender und linksdrehender Äthylxanthogenbernsteinsäure vgl. RÖRDAM, *Soc.* **1929**, 1288. Einfluß der Konzentration und Alkalität auf das Mengenverhältnis der entstehenden Äthylxanthogen-bernsteinsäuren: RÖR. Beim Erhitzen von Kaliumäthylxanthogenat mit Carbohydrazid in Alkohol im Rohr auf 100° entsteht Oxo-thion-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. Nr. 4131) (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1218). Mit Thiocarbohydrazid erhält man auf analoge Weise Dithion-hexahydro-1.2.4.5-tetrazin (GU., DE, *Soc.* **125**, 1217. Kaliumäthylxanthogenat liefert beim Erwärmen mit [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester in Alkohol 4-[2.4-Dichlor-phenyl]-5-thion-dihydro-1.3.4-thiodiazol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 4602) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{21}H_{18}O_4N_4Cl_4S_2$(?) (s. bei [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chloressigsäureäthylester; Syst. Nr. 2068); in siedendem Aceton entsteht Bis-[(2.4-dichlor-phenylhydrazono)-carbäthoxy-methyl]-sulfid (Syst. Nr. 2068) (BÜLOW, SEIDEL, *B.* **57**, 357). Kaliumäthylxanthogenat liefert beim Kochen mit α-Chlor-α-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton Bis-[α-(2.4-dichlor-phenylhydrazono)-acetonyl]-sulfid (BÜ., SEI., *B.* **57**, 362). Bei kurzem Kochen des Kaliumsalzes mit α-Acetobromglucose in absol. Alkohol erhält man 2.3.4.6-Tetraacetyl-d-glucose-1-äthylxanthogenat in einer stabilen und instabilen Modifikation (Syst. Nr. 4767 A) (SCHNEIDER, GILLE, EISFELD, *B.* **61**, 1250).

Verwendung von Kaliumäthylxanthogenat zur Schädlingsbekämpfung im Boden: DE ONG, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 52; *C.* **1926** I, 2504; DE O., TYLER, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 912; *C.* **1929** I, 571. — Kaliumäthylxanthogenat gibt mit einem Gemisch von Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in verd. Salzsäure eine starke violette Färbung (REIF, *Bio. Z.* **161**, 129). Bestimmung als Kaliumsalz und in Handelspräparaten durch Titration mit 0,1 n-Salzsäure: HIRSCHKIND, *Eng. Mining J. Press* **119**, 968; *C.* **1925** II, 1480; durch Fällen mit alkal. Kupfersulfat-Natriumtartrat-Lösung, Zersetzen des Kupfersalzes mit Salpetersäure und Titrieren mit Natriumthiosulfat: CALCOTT, ENGLISH, DOWNING, *Eng. Mining J. Press* **118**, 980; *C.* **1925** I, 1233; durch Fällen mit sodahaltiger Kupfersulfat-Natriumtartrat-Lösung, Veraschen, Lösen in Salpetersäure und elektrolytische Bestimmung des Kupfers: HALLETT, RYDER, *Eng. Mining J. Press* **119**, 690; *C.* **1925** II, 1480. Verwendung von Kaliumäthylxanthogenat zur Trennung geringer Mengen Molybdän von Wolfram: HALL, *Am. Soc.* **44**, 1462; zur Trennung von Kobalt und Nickel: COMPIN, *Bl. Sci. pharmacol.* **27**, 129; *C.* **1920** IV, 314.

Ammoniumsalz. Beständig. Zersetzt sich mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 493). — Natriumsalz. Beständigkeit: KITA, TOMIHISA, AZAMI, FUJIMOTO, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 55 B; *C.* **1929** II, 2127. — $KC_3H_5OS_2$. Mikrophotographie der Krystalle: NAVARRO, *An. Soc. españ.* **24**, 127; *C.* **1926** II, 280. Schmilzt ungefähr bei 200° (Zers.) (N.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 801, 810. Gibt mit verschiedenen Alkaloiden krystalline Verbindungen (N.). Verwendung dieser Reaktion zur Erkennung von Alkaloiden: N. Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 326. — $AgC_3H_5OS_2$. Gelbes Krystallpulver (REYCHLER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 165; *C.* **1928** II, 35). Unlöslich in Wasser. Wird durch verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure auch bei 100° nicht angegriffen. Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht Silbersulfid. Sehr leicht löslich in Alkalicyanid-Lösungen. Überführung des Silbers eines photographischen Negativs in Silberxanthogenat: R. — $Zn(C_3H_5OS_2)_2$. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung und in wäßr. Ammoniak: HA., BU., *B.* **59**, 810. Vulkanisationsbeschleunigende Wirkung in Ab- und Anwesenheit von Zinkoxyd: TWISS, BRAZIER, THOMAS, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 87 T; *C.* **1922** IV, 53. — $Cd(C_3H_5OS_2)_2$. Hellgelbe Krystalle. Wurde nicht ganz rein erhalten (CECCHETTI, *G.* **55**, 105). Wird bei 159° orangerot, bei 270° dunkelbraun und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Verändert sich rasch auch bei gewöhnlicher Temperatur. — $Pb(C_3H_5OS_2)_2$. Antiklopfwirkung im Verbrennungsmotor: CHARCH, MACK, BOORD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 335; *C.* **1926** I, 3194. — $Mo(C_3H_5OS_2)_3$. Schwarzes mikrokrystallines Pulver. Wurde nicht ganz rein erhalten (C., *G.* **55**, 104). F: 108° (Zers.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff mit roter Farbe. — Dinitroso-eisen(II)-xanthogenat $Fe(NO)_2(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. MANCHOT, DAVIDSON, *B.* **62**, 683; M., ENK, *A.* **470**, 283. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Kaliumäthylxanthogenat in 50%igem Alkohol auf eine bei 0° mit Stickoxyd gesättigte Lösung von Eisen(II)-sulfat in 50%igem Alkohol (M., D., *B.* **62**, 682). Aus Kaliumäthylxanthogenat und Eisentetranitrosyl $Fe(NO)_4$ (M., E.). Fast schwarze Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff (mit dunkelweinroter Farbe), Benzol und Chloroform und in der Wärme in Aceton, Alkohol und Methanol; unlöslich in Wasser (M., D.). Ist in benzolischer Lösung sehr autoxydabel

(M., D.). Spaltet beim Zersetzen mit verd. Schwefelsäure Stickoxyd ab (M., D.). — $Co(C_3H_5OS_2)_3$. Schwarze Krystalle oder dunkelgrüne Nadeln. F: 118—119° (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 472). Löslich in Äther mit grüner Farbe; unlöslich in Ammoniak-Lösung (COMPIN, *Bl. Sci. pharmacol.* **27**, 131; *C.* **1920** IV, 314). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoholischer und ätherischer Lösung: HA., BU., *B.* **59**, 812; vgl. D., C., *Bl.* [4] **27**, 474. — $Ni(C_3H_5OS_2)_2$. Dunkelbraune Krystalle, braune Blättchen. F: 134—135° (D., C., *Bl.* [4] **27**, 472). In allen Lösungsmitteln außer Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich (HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 811). Die verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz von viel Wasser, die konzentrierte alkoholische Lösung auf Zusatz von Pyridin oder Ammoniak bläulich-grün (HA., BU.). Eine verdünnte alkoholische, mit Pyridin bis zum Eintritt der Blaugrünfärbung versetzte Lösung wird beim Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder blaugrün (HA., BU.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther, Alkohol, verd. Alkohol und wäßr. Ammoniak (HA., BU.). — Guanidiniumxanthogenat $CH_5N_3 + C_3H_6OS_2$. *B.* Aus Guanidin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (MARCKWALD, STRUWE, *B.* **55**, 460). Hellgelbe Krystalle. F: 113°. Zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur.

Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester, Äthylxanthogensäure-äthylester $C_5H_{10}OS_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ (H 210; E I 84). Liefert beim Kochen mit 2 Mol Hydrazinhydrat in Alkohol Thiocarbohydrazid und Äthylmercaptan (GUHA, DE, *Soc.* **125**, 1216).

Dithiokohlensäure-O-propylester, Propylxanthogensäure $C_4H_8OS_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS_2H$ (H 211; E I 84). — $KC_4H_7OS_2$. Mikrophotographie der Krystalle: NAVARRO, *An. Soc. españ.* **24**, 127; *C.* **1926** II, 280. F: 216—217° (Zers.). Gibt mit Alkaloiden krystalline Verbindungen. Verwendung dieser Reaktion zur Erkennung von Alkaloiden: N. — $Co(C_4H_7OS_2)_3$. Grüne Krystallmasse. F: 60° (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 472). — $Ni(C_4H_7OS_2)_2$. Braune Blättchen (aus Essigester). F: 103° (DE., C.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Essigester und mit grüner Farbe in Pyridin (DUBSKY, *J. pr.* [2] **103**, 112).

Dithiokohlensäure - S - methylester - O - propylester, Propylxanthogensäure-methylester $C_5H_{10}OS_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS_2 \cdot CH_3$ (H 211; E I 84). Verhalten an der Luft in Gegenwart von Dithiokohlensäure-O·S-dimethylester: DELÉPINE, *Bl.* [4] **31**, 786.

Dithiokohlensäure - O - methylester - S - propylester, Methylxanthogensäure-propylester $C_5H_{10}OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (E I 85). Oxydiert sich an der Luft unter Rauchentwicklung, besonders in Gegenwart von Essigsäure (DELÉPINE, *Bl.* [4] **31**, 766).

Dithiokohlensäure - O - isopropylester, Isopropylxanthogensäure $C_4H_8OS_2 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot CS_2H$. — $Co(C_4H_7OS_2)_3$. Schwarze Prismen. F: 159° (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 473).

Dithiokohlensäure-O-butylester, Butylxanthogensäure $C_5H_{10}OS_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CS_2H$. — $Co(C_5H_9OS_2)_3$. Schwarze klebrige Masse. Zersetzt sich bei 100° (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 473). — $Ni(C_5H_9OS_2)_2$. Braune Krystalle (aus Essigester). F: 88—89° (D., C.). Löslich in Pyridin mit grüner Farbe (DUBSKY, *J. pr.* [2] **103**, 113).

Dithiokohlensäure - O - sek. - butylester, sek.-Butyl-xanthogensäure $C_5H_{10}OS_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CS_2H$. — $Co(C_5H_9OS_2)_3$. Klebrige Masse (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 473). — $Ni(C_5H_9OS_2)_2$. Krystallinische Masse (D., C.).

Dithiokohlensäure - O - isobutylester, Isobutylxanthogensäure $C_5H_{10}OS_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS_2H$ (H 211; E I 85). — $KC_5H_9OS_2$. Mikrophotographie der Krystalle: NAVARRO, *An. Soc. españ.* **24**, 127; *C.* **1926** II, 280. Beginnt sich bei 223—225° zu zersetzen. Gibt mit Alkaloiden krystalline Verbindungen. Verwendung dieser Reaktion zur Erkennung von Alkaloiden: N. — $CuC_5H_9OS_2$. Tritt je nach den Bedingungen in einer gelben und einer roten Form auf (MONTEQUI, *An. Soc. españ.* **15** [1917], 54). — $Co(C_5H_9OS_2)_3$. Krystalle. F: 109—110° (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 473). — $Ni(C_5H_9OS_2)_2$. Schwarze Krystalle. F: 118—119° (D., C.).

Dithiokohlensäure - O - n - amylester, n - Amylxanthogensäure $C_6H_{12}OS_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot CS_2H$. — $Co(C_6H_{11}OS_2)_3$. Schwarze Krystalle (aus Benzol). Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (DUBSKY, *J. pr.* [2] **103**, 114). — $Ni(C_6H_{11}OS_2)_2$. Braune, grünlichgelb glänzende Blättchen (aus Essigester). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Schwefelkohlenstoff und (mit blaßgrüner Farbe) in Pyridin (D.).

Dithiokohlensäure-O-isoamylester, Isoamylxanthogensäure $C_6H_{12}OS_2 = C_5H_{11} \cdot O \cdot CS_2H$ (H 212; E I 85). — Ammoniumsalz. Krystallform: GÓMEZ, *An. Soc. españ.* **14** [1916], 94. — $KC_6H_{11}OS_2$. Geschwindigkeit der Bildung aus Isoamylalkohol, Kaliumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff: G. Krystallform: G. Mikrophotographie der Krystalle: NAVARRO, *An. Soc. españ.* **24**, 127; *C.* **1926** II, 280. Zersetzt sich ohne zu schmelzen (N.). Elektrische Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad in Wasser: G. Elektrolyse der wäßr. Lösung:

G. — $Co(C_6H_{11}OS_2)_3$. Klebrige, in Chloroform lösliche Masse (DELÉPINE, COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 473). — $Ni(C_6H_{11}OS_2)_2$. Im auffallenden Licht gelbliche Krystalle. F: 90—91° (D., C.).

Dithiokohlensäure-O-n-hexadecylester, Cetylxanthogensäure $C_{17}H_{34}OS_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot O\cdot CS_2H$ (H 212). *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf das beim Lösen von Kaliumhydroxyd in geschmolzenem Cetylalkohol erhaltene Reaktionsprodukt (HERMANS, *R.* **45**, 499). — $KC_{17}H_{33}OS_2$. Krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, schwer in heißem Essigester, Toluol, Pyridin und heißem Aceton (DUBSKY, *J. pr.* [2] **103**, 115). Verhält sich seifenähnlich (H.). Bildet in konzentrierter wäßriger Lösung bei höherer Temperatur eine smektische Phase mit anomaler Dispersion der Doppelbrechung (ZOCHER, BIRSTEIN, *Ph. Ch.* [A] **142**, 181). Verhalten beim Erhitzen mit Benzol, Toluol, Xylol und Aceton: Z., B. — $Co(C_{17}H_{33}OS_2)_3$. Grünliche Krystalle (aus Benzol). Löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol (D.). — $Ni(C_{17}H_{33}OS_2)_2$. Orangegelbe Blättchen (aus Essigester). Löslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, Essigester und (mit blaßgrüner Farbe) in Pyridin (D.).

Carbäthoxy-[äthoxy-thioformyl]-sulfid, „Äthylkohlensäure-äthylxanthogensäure-anhydrid", „Äthylxanthogenameisensäureäthylester" $C_6H_{10}O_3S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 213). Gibt bei der Einw. von Semicarbazid in verd. Alkohol Semicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-O-äthylester (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 72; *C.* **1929** I, 2780). Beim Kochen mit Thiosemicarbazid in Alkohol entsteht dagegen Thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester. Liefert beim Behandeln mit Anilin in Alkohol bei 0° Carbanilsäure-dithiocarbanilsäure-anhydrid (Syst. Nr. 1638). Reagiert analog mit anderen primären Aminen. Bei der Umsetzung mit 4-Phenyl-thiosemicarbazid entsteht 4-Phenyl-thiosemicarbazid-carbonsäure-(1)-äthylester. Reagiert analog mit weiteren 4-Aryl-thiosemicarbaziden. Gibt bei Einw. von Äthylendiamin in Alkohol bei 0° N-Carbäthoxy-N'-thiocarbäthoxy-äthylendiamin (Syst. Nr. 343); ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur entsteht daneben N.N'-Äthylen-thioharnstoff (Syst. Nr. 3557). Liefert mit o-Phenylendiamin in Alkohol bei 0° N.N'-o-Phenylen-thioharnstoff-N-carbonsäureäthylester (Syst. Nr. 3567) und N.N'-o-Phenylen-harnstoff; ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur erhält man außerdem N.N'-o-Phenylen-harnstoff-N-thiocarbonsäureäthylester (Syst. Nr. 3567). Beim Behandeln mit 1.2-Diamino-naphthalin in Alkohol bei 0° entsteht eine Verbindung der Formel I (Syst. Nr. 4629); erhitzt man das Reaktionsgemisch nach einstündigem Aufbewahren bei 0° zum

I. [Strukturformel: N=C, O, S, N=C] II. [Strukturformel: N=C, O, $N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, N=C]

Sieden, so erhält man die Verbindung der Formel II (Syst. Nr. 4671). Gibt bei der Einw. von Benzidin in Alkohol N-Carbäthoxy-N'-thiocarbäthoxy-benzidin (Syst. Nr. 1786). Mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht Thiokohlensäure-äthylester-phenylhydrazid.

Bis-[äthoxy-thioformyl]-sulfid, „Äthylxanthogensäureanhydrid" $C_6H_{10}O_2S_3 = (C_2H_5\cdot O\cdot CS)_2S$ (H 213; E I 85). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 493).

Bis-[methoxy-thioformyl]-disulfid, Bis-methylxanthogen $C_4H_6O_2S_4 = (CH_3\cdot O\cdot CS)_2S_2$ (H 214; E I 85). *B.* Entsteht vermutlich bei der Einw. von Jod auf Alkylmercuri-methylxanthogenat in Chloroform (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 2765).

Bis-[äthoxy-thioformyl]-disulfid, Bis-äthylxanthogen, „Dixanthogen" $C_6H_{10}O_2S_4 = (C_2H_5\cdot O\cdot CS)_2S_2$ (H 214; E I 85). *B.* Beim Einleiten eines Gemisches von Luft mit ca. 5—10% Chlor in die verdünnte wäßrige Lösung von Kaliumäthylxanthogenat unter Eiskühlung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 431752; *C.* **1926** II, 1460; *Frdl.* **15**, 1432). Beim Schütteln einer äther. Lösung von Bis-[äthoxy-thioformyl]-trisulfid oder -tetrasulfid mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 493). Entsteht vermutlich bei der Einw. von Jod auf Alkylmercuri-äthylxanthogenat in Chloroform (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 2765). — Reinigung durch Behandeln mit Luft oder Wasserdampf: BOE. & S. — Nahezu geruchlose Krystalle (BOE. & S.). F: 27—28° (BOE. & S.), 32° (DÖRNER, *Münch. med. Wschr.* **74**, 895; *C.* **1927** II, 457). Leicht löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwer in kaltem Alkohol (BOE. & S.); leicht löslich in Fetten und mineralischen Ölen (D.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester (T.). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von „Dixanthogen" mit alkal. Natriumarsenit-Lösung erhält man Natrium-monosulfoxyarsenat sowie mono- und dithiokohlensaures Natrium (GUTMANN, *B.* **56**, 2366; *Fr.* **66**, 239). Beim Erwärmen mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung und Kalilauge entstehen Rhodanid und thiokohlensaures Kalium (G., *B.* **56**, 2366). — Verwendung unter der Bezeichnung Auligen in der Ekzemtherapie: D.; WOBBE, *Ar.* **1927**, 564; als Aulin,

gelöst in organischen Lösungsmitteln oder Öl, zur Ungeziefervertilgung: SCHNELLBACH, *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **64**, 99; *C.* **1926** I, 3098; D.

Bis-[äthoxy-thioformyl]-trisulfid, „Äthylthioformiattrisulfid" $C_6H_{10}O_2S_5 = (C_2H_5\cdot O\cdot CS)_2S_3$. *B.* Aus Kaliumäthylxanthogenat und Schwefeldichlorid in Äther oder Wasser (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 492). — Gelbes, nicht destillierbares Öl. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 135° unter Bildung von Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester. Oxydiert sich langsam an der Luft. Geht beim Behandeln mit Natriumsulfid in Äther und Wasser in Bis-[äthoxy-thioformyl]-disulfid über. Bei Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man Ammoniumäthylxanthogenat und Thiocarbamidsäure-O-äthylester.

Bis-[äthoxy-thioformyl]-tetrasulfid, „Äthylthioformiattetrasulfid" $C_6H_{10}O_2S_6 = (C_2H_5\cdot O\cdot CS)_2S_4$. *B.* Aus Kaliumäthylxanthogenat und Dischwefeldichlorid in Äther oder Wasser (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 492). — Gelbes, nicht destillierbares Öl. Schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich bei 135° unter Bildung von Dithiokohlensäure-O.S-diäthylester. Oxydiert sich langsam an der Luft. Gibt beim Behandeln mit Natriumsulfid in Äther und Wasser Bis-[äthoxy-thioformyl]-disulfid. Bei Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man Ammoniumäthylxanthogenat und Thiocarbamidsäure-O-äthylester.

O-Propyl-thiokohlensäure-disulfid, Bis-propylxanthogen $C_8H_{14}O_2S_4 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CS)_2S_2$ (H 214; E I 85). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Kaliumpropylxanthogenat (BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 431752; *C.* **1926** II, 1460; *Frdl.* **15**, 1432). — Reinigung durch Versetzen mit Wasser und Einleiten von Luft bei ca. 50°: B. & S. — Riecht birnenätherähnlich.

Dithiokohlensäure-methylester-chlorid, Chlordithioameisensäure-methylester $C_2H_3ClS_2 = ClCS\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Thiophosgen mit Methylmercaptan in Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid bei —18° bis —20° und nachfolgenden Aufbewahren bei Zimmertemperatur (ARNDT, MILDE, ECKERT, *B.* **56**, 1984). — Goldgelbe Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Kp_{15}: 50—52° (A., M., E.). — Gibt bei Einw. von Thiosemicarbazid in heißem Wasser Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2280). Mit einer wäßr. Lösung von S-Methyl-isothiosemicarbazid-hydrojodid und Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung entsteht S-Methyl-isothiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (A., B.).

Dithiokohlensäure-äthylester-chlorid, Chlordithioameisensäure-äthylester $C_3H_5ClS_2 = ClCS\cdot S\cdot C_2H_5$ (H 214; E I 85). Liefert mit Kalium-äthyltrithiocarbonat in Äther Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-sulfid (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 491). Gibt beim Erhitzen mit 2 Mol Dimethylanilin auf 135—175° wenig Trithiokohlensäurediäthylester, Äthylmercaptan und ein rotbraunes Harz (RIVIER, RICHARD, *Helv.* **8**, 499).

Dithiokohlensäure-trichlormethylester-chlorid, Perchlor-dithioameisensäure-methylester („dimeres Thiophosgen") $C_2Cl_4S_2 = ClCS\cdot S\cdot CCl_3$ (H 215). Die früher (H 3, 215) so aufgefaßte Verbindung ist von SCHÖNBERG, STEPHENSON, *B.* **66** [1933], 567; DELÉPINE, LABRO, LANGE, *Bl.* [5] **2** [1935], 1969 als Tetrachlor-1.3-dithia-cyclobutan $Cl_2C{<}^{S}_{S}{>}CCl_2$ (Syst. Nr. 2668) erkannt worden.

Dithiokohlensäure-amid, Dithiocarbamidsäure $CH_3NS_2 = H_2N\cdot CS\cdot SH$ (H 216; E I 86). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 801. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 0°: H., BU., *B.* **59**, 796. — Das Ammoniumsalz gibt beim Behandeln mit 1 Mol Butylbromid in Alkohol Dithiocarbamidsäurebutylester (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1574). Beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit Formaldehyd erhält man das Ammoniumsalz der trimeren Methylendithiocarbamidsäure (s. u.) und Formothialdin $H_2C{<}^{S\cdot CH_2}_{S\cdot CH_2}{>}NH$ (Syst. Nr. 4397) (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 682). Bei der Einw. des Ammoniumsalzes auf 2 Mol Benzaldehyd in heißem Alkohol entsteht Carbobenzothialdin $C_{15}H_{14}N_2S_2$ (s. bei Benzaldehyd, Syst. Nr. 622) (L., G., *G.* **59**, 764; vgl. QUADRAT, *A.* **71**, 13; MULDER, *A.* **168**, 238). Das Ammoniumsalz liefert mit 4-Chloracetylbrenzcatechin in siedendem Alkohol 4-[3.4-Dioxy-phenyl]-thiazolthion-(2) (Syst. Nr. 4300) (JOHNSON, GATEWOOD, *Am. Soc.* **51**, 1819). — Verwendung des Ammoniumsalzes als Farbreagens auf Metallsalze in neutraler oder schwach alkalischer Lösung: PARRI, *Giorn. Farm. Chim.* **73**, 177; *C.* **1924** II, 2190. — $NH_4CH_2NS_2$. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 365. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: H., BU., *B.* **59**, 801. — Nickelsalz. Absorptionsmessungen im Ultraviolett: H., BU., *B.* **59**, 813.

Trimere Methylendithiocarbamidsäure $C_6H_9N_3S_6 = (CH_2{:}N\cdot CS_2H)_3$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei mehrstündiger Einw. von alkoh. Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und 40%ige Formaldehyd-Lösung oder besser Trioxymethylen, ebenso beim Einleiten

von Ammoniak in eine 40%ige Lösung von Formaldehyd in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 682). Das Ammoniumsalz entsteht neben Formothialdin (Syst. Nr. 4397) aus dithiocarbamidsaurem Ammonium und Formaldehyd (L., G., *G.* **59**, 682). — Die freie Säure ist eine unlösliche, nicht rein erhaltene Substanz (L., G., *G.* **59**, 683). — Das Ammoniumsalz liefert mit Kaliumferricyanid in wäßr. Lösung trimeres Bis-[methylenamino-thioformyl]-disulfid (s. u.) (L., G., *G.* **59**, 683). Bei der Oxydation des Ammoniumsalzes mit Bromcyan entsteht trimeres Bis-[methylenamino-thioformyl]-sulfid (s. u.) (L., G., *G.* **59**, 684). Das Ammoniumsalz gibt bei der Einw. von Acetaldehyd trimeres Methylencarbothialdin $(C_6H_{10}N_2S_2)_3$ (s. u.) (L., G., *G.* **59**, 761). — $(NH_4)_3C_6H_6N_3S_6$. Krystalle (aus Wasser). F: 154° (Zers.) (L., G., *G.* **59**, 682). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Formaldehyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. — $Ag_3C_6H_6N_3S_6$. Orangefarbenes, unlösliches Pulver (L., G., *G.* **59**, 683).

Trimeres Methylencarbothialdin $C_{18}H_{30}N_6S_6 = (C_6H_{10}N_2S_2)_3$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der trimeren Methylendithiocarbamidsäure und Acetaldehyd (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 761). — Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Aceton. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe von Acetaldehyd.

Trimerer Methylester $C_9H_{15}N_3S_6 = (CH_2:N\cdot CS_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erwärmen des Ammoniumsalzes der trimeren Methylendithiocarbamidsäure mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 684). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt bei 182° zu einer gelben Flüssigkeit. — Liefert beim Erhitzen mit gesättigtem alkoholischen Ammoniak im Rohr auf 90° trimeren Methylenthioharnstoff (S. 131).

Thioharnstoff-dithiocarbonsäuremethylester, Trithioallophansäure-methylester $C_3H_6N_2S_3 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$ (H 218). *B.* Beim Schütteln einer schwach essigsauren Lösung von trithioallophansaurem Kalium mit Dimethylsulfat unter Kühlung (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2105). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 164°. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Hydrazinhydrat-Lösung bis zum Aufhören der Mercaptan-Entwicklung 3.5-Dithion-1.2.4-thiazolidin (Syst. Nr. 3888).

Dithiokohlensäure-butylester-amid, Dithiocarbamidsäure-butylester $C_5H_{11}NS_2 = H_2N\cdot CS_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln äquimolekularer Mengen von dithiocarbamidsaurem Ammonium und Butylbromid in alkoh. Lösung (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1574). — Krystalle. F: 46—47°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad Butylmercaptan.

Dithiokohlensäure-n-hexylester-amid, Dithiocarbamidsäure-n-hexylester $C_7H_{15}NS_2 = H_2N\cdot CS_2\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von n-Hexylbromid mit dithiocarbamidsaurem Ammonium in Alkohol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 137). — Blättchen (aus Petroläther). F: 50°. — Beim Behandeln mit Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht n-Hexyl-mercaptan.

Dithiokohlensäure-n-decylester-amid, Dithiocarbamidsäure-n-decylester $C_{11}H_{23}NS_2 = H_2N\cdot CS_2\cdot CH_2\cdot[CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Decylbromid analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 139). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 76°.

Tetramethylen-bis-dithiocarbamat $C_6H_{12}N_2S_4 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot[CH_2]_4\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Dirhodan-butan mit Thiobenzoesäure (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3551). — F: 154°. — Liefert bei Einw. von Alkali Dithiotetramethylenglykol.

Buten-(2)-diol-(1.4)-bis-dithiocarbamat $C_6H_{10}N_2S_4 = H_2N\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 1.4-Dirhodan-buten-(2) mit 3 Mol Thiobenzoesäure in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3549). — Pulver (aus Alkohol + Benzol). F: 165° (Zers.).

Trimeres Bis-[methylenamino-thioformyl]-sulfid $C_{12}H_{12}N_6S_9 = [(CH_2:N\cdot CS)_2S]_3$. *B.* Bei der Oxydation des Ammoniumsalzes der trimeren Methylendithiocarbamidsäure mit Bromcyan (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 684). — Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Trimeres Bis-[methylenamino-thioformyl]-disulfid $C_{12}H_{12}N_6S_{12} = [(CH_2:N\cdot CS)_2S_2]_3$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der trimeren Methylendithiocarbamidsäure und Kaliumferricyanid in wäßr. Lösung (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 683). — Gelb. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Dithiokohlensäure-S.S-dimethylester-imid, „Imidodithiokohlensäure-dimethylester" $C_3H_7NS_2 = HN:C(S\cdot CH_3)_2$ (H 220). *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Carbobenzothialdin $C_{15}H_{14}N_2S_2$ (s. bei Benzaldehyd; Syst. Nr. 622) und Methyljodid in Alkohol oder Aceton (LEVI, GIMIGNANI, *G.* **59**, 767). — $C_3H_7NS_2 + HI$. F: 125°.

Dithiokohlensäure-S.S-dimethylester-cyanimid, „*Cyanamidodithiokohlensäure-dimethylester*" $C_4H_6N_2S_2 = NC\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ (H 220). Liefert beim Kochen mit Hydrazinhydrat in konzentrierter alkoholischer Lösung 5-Methylmercapto-3-imino-1.2.4-triazolin (Syst. Nr. 3891) (ARNDT, MILDE, *B.* **54**, 2098). Bei der Einw. von Phenylhydrazin unter Eiskühlung erhält man 1-Phenyl-3-methylmercapto-5-imino-1.2.4-triazolin (Syst. Nr. 3891) und Methylmercaptan (FROMM, KAPELLER-ADLER, *A.* **467**, 271). — Reizwirkung auf die Haut des Menschen und Hundes: HANZLIK, Mitarb., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226; *C.* **1920** I, 510.

Dithiokohlensäure-[O-methyl-hydroxylamid], N-Methoxy-dithiocarbamidsäure $C_2H_5ONS_2 = CH_3\cdot O\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das Disilbersalz entsteht beim Behandeln von 2 Mol α-Methyl-hydroxylamin (E II 1, 275) mit 1 Mol Schwefelkohlenstoff in Äther unter Kühlung und nachfolgenden Umsetzen des zersetzlichen Reaktionsprodukts mit Silbernitrat in verd. Alkohol (TRAUBE, OHLENDORF, ZANDER, *B.* **53**, 1487). — $Ag_2C_2H_3ONS_2$. Intensiv gelber, käsiger Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 40° unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe. Sehr schwer löslich in kalter verdünnter Salpetersäure.

Dithiokohlensäuremonohydrazid, Hydrazindithiocarbonsäure, Dithiocarbazinsäure $CH_4N_2S_2 = H_2N\cdot NH\cdot CS_2H$ (H 221; E I 86). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazinhydrat in Alkohol bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak unter Kühlung (LOSANITSCH, *Soc.* **119**, 763). — Beim Eindampfen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Ammonium- oder Hydrazinsalzes entstehen Bis-[hydrazino-thioformyl]-sulfid und Schwefel (L., *Soc.* **121**, 2543). Das Ammoniumsalz liefert beim Behandeln mit 2 Mol Methyljodid N.N'-Dimethyl-hydrazin-N.N'-bis-[dithiocarbonsäure-methylester] (Syst. Nr. 387) (L., *Soc.* **119**, 765). Das Kaliumsalz gibt bei der Einw. von Chloressigsäure in Alkohol S-[5-Thion-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-thioglykolsäure (Syst. Nr. 4577) (BOSE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 149, 153; *C.* **1926** II, 1651). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Chloressigester in Alkohol bei Zimmertemperatur und Stehenlassen des Reaktionsgemisches an der Luft erhält man Bis-[5-oxo-Δ^2-dihydro-1.3.4-thiodiazinyl-(2)]-disulfid $\left[OC<\begin{smallmatrix}NH\cdot N\\CH_2\cdot S\end{smallmatrix}>C\cdot S-\right]_2$ (Syst. Nr. 4577) (B.). — $NH_4CH_3N_2S_2$. Gelbe, durchscheinende Prismen (aus verd. Alkohol). F: 114° (Zers.) (L., *Soc.* **119**, 764). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-dithiocarbonsäure, β-Aminoformyl-dithiocarbazinsäure, Semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) $C_2H_5ON_3S_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Semicarbazid mit alkoh. Kalilauge und Schwefelkohlenstoff (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2281). — $KC_2H_4ON_3S_2$. Krystalle.

Hydrazin-N-thiocarbonsäureamid-N'-dithiocarbonsäure, β-Aminothioformyl-dithiocarbazinsäure, Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) $C_2H_5N_3S_3 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Thiosemicarbazid, alkoh. Kalilauge und Schwefelkohlenstoff auf 70—75° (GUHA, *Am. Soc.* **44**, 1516; ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2280). — Das Kaliumsalz gibt beim längeren Aufbewahren an der Luft oder beim Behandeln mit überschüssigem Jod in Kaliumjodid-Lösung Bis-[5-imino-1.3.4-thiodiazolinyl-(2)]-disulfid (Syst. Nr. 4577) (G.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes in alkoh. Lösung im Rohr auf 130—140° und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure bildet sich 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin vom Schmelzpunkt 232° (Syst. Nr. 4560) (G.). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz in wäßr. Lösung entsteht Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester (S. 158); bei weiterer Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung erhält man 1-[Bis-methylmercapto-methylen]-thiosemicarbazid (S. 158) und [Bis-methylmercapto-methylen]-[methylmercapto-amino-methylen]-hydrazin (S. 159) (A., B.). — $KC_2H_4N_3S_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (G.). — $Ag_2C_2H_3N_3S_3$. Gelber Niederschlag (A., B.).

Dithiocarbazinsäuremethylester $C_2H_6N_2S_2 = H_2N\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$ (E I 86). *B.* Beim Behandeln des Ammoniumsalzes der Dithiocarbazinsäure mit 1 Mol Methyljodid in verd. Alkohol (LOSANITSCH, *Soc.* **119**, 764). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 82° (L.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (L.). — Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid in Benzol eine Verbindung $CH_3\cdot S\cdot C<\begin{smallmatrix}N\cdot NH\\S\cdot SO\end{smallmatrix}$ (Syst. Nr. 4637) (P. CH. GUHA, S. CH. GUHA, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 239; *C.* **1927** II, 1705). Beim Behandeln mit 1 Mol Methyljodid entsteht N.N'-Dimethyl-hydrazin-N.N'-bis-[dithiocarbonsäure-methylester] (Syst. Nr. 387) (L.). Liefert beim Kochen mit Phenanthrenchinon in Alkohol unter Mercaptan-Entwicklung 2-Thion-5.6-diphenylen-1.3.4-oxdiazin (Formel I; Syst. Nr. 4554)

I. $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C\cdot N:N\\ C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot CS\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C:N\cdot N:C\cdot S\cdot CH_3\\ C_6H_4\cdot C{=}N{-}S\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}OC\cdot NH\cdot N\\ OC-S-C\cdot S\cdot CH_3\end{matrix}$

(P. CH. G., S. CH. G.). Reagiert analog mit weiteren o-Diketonen (P. CH. G., S. CH. G.). Beim Kochen mit Phenanthrenchinon-monoxim in Alkohol erhält man eine Verbindung $C_{16}H_{11}N_3S_2$ (Formel II; Syst. Nr. 4672) (P. CH. G., S. CH. G.). Gibt bei der Umsetzung mit Oxalylchlorid in Benzol 5.6-Dioxo-2-methylmercapto-Δ^2-dihydro-1.3.4-thiodiazin (Formel III; Syst. Nr. 4578) (P. CH. G., S. CH. G.). Reagiert analog mit Phthalylchlorid und anderen Dicarbonsäure-dichloriden (P. CH. G., S. CH. G.). Mit Phosgen in Toluol bei Zimmertemperatur entsteht 5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2) (Syst. Nr. 4577) (P. CH. G., S. CH. G.).

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-dithiocarbonsäure-methylester, β-Aminoformyl-dithiocarbazinsäure-methylester, Semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_3H_7ON_3S_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$ (E I 86). *B.* Aus dem Kaliumsalz der Semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) und Dimethylsulfat in Wasser (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2281). — Krystalle (aus viel Alkohol). F: 193—194°. Leicht löslich in Laugen, Ammoniak und Soda-Lösung; wird daraus mit Säuren wieder unverändert gefällt. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Ammoniak-Entwicklung 5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolon-(2) (Syst. Nr. 4577). Die Lösung in Natronlauge wird beim Kochen unter Abspaltung von Methylmercaptan und Bildung geringer Mengen 5-Oxo-3-thion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) zersetzt. Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht 1-[Bis-methylmercapto-methylen]-semicarbazid (s. u.).

Hydrazin-N-thiocarbonsäureamid-N'-dithiocarbonsäure-methylester, β-Aminothioformyl-dithiocarbazinsäure-methylester, Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_3H_7N_3S_3 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiosemicarbazid und Chlordithioameisensäure-methylester in heißem Wasser (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2280; vgl. A., MILDE, TSCHENSCHER, *B.* **55**, 345). Aus dem Kaliumsalz der Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) und Dimethylsulfat in Wasser (A., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (A., B.). Löslich in heißem Alkohol, Aceton und Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Benzol; reagiert stark sauer (A., B.). — Gibt beim Erhitzen für sich unter Mercaptan-Abspaltung 5-Imino-2-thion-1.3.4-thiodiazolidin (Syst. Nr. 4560) (A., B.). Dieses entsteht auch neben 3.5-Dithion-1.2.4-triazolidin (Syst. Nr. 3888) beim Kochen von Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester mit 1 n-Natronlauge (A., B.; vgl. A., M., TSCH.). Liefert bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure 5-Methylmercapto-1.3.4-thiodiazolthion-(2) (Syst. Nr. 4577) (A., B.). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Alkalilauge erhält man 1-[Bis-methylmercapto-methylen]-thiosemicarbazid und [Bis-methylmercapto-methylen]-[methylmercapto-amino-methylen]-hydrazin (S. 159) (A., B.).

[Methylmercapto-amino-methylen]-hydrazin-dithiocarbonsäuremethylester, S-Methyl-isothiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_4H_9N_3S_3 = H_2N\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. Eine von BUSCH (*J. pr.* [2] **93**, 356; E I **3**, 86) unter dieser Formel beschriebene Verbindung wird als 1-[Bis-methylmercapto-methylen]-thiosemicarbazid (S. 159) erkannt (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2280). — *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von S-Methyl-isothiosemicarbazid-hydrojodid mit Chlordithioameisensäuremethylester und Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (A., B.). — Krystallpulver (aus Aceton + Ligroin). F: 133—135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. — Geht beim allmählichen Erhitzen für sich oder bei der Einw. von kalter Natronlauge in 5-Methylmercapto-2-imino-1.3.4-thiodiazolin (Syst. Nr. 4577) über. Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 2.5-Bis-methylmercapto-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4525). Beim Versetzen mit Dimethylsulfat und folgenden Zugeben der berechneten Menge Natronlauge entsteht [Bis-methylmercapto-methylen]-[methylmercapto-amino-methylen]-hydrazin (S. 159).

Bis-[hydrazino-thioformyl]-sulfid, „Dithiocarbazinsäure-thioanhydrid" $C_2H_6N_4S_3 = H_2N\cdot NH\cdot CS\cdot S\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt vermutlich der von BUSCH (*B.* **27**, 2518) als Hydrazinsalz des 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidins (H **27**, 678) beschriebenen Verbindung zu (LOSANITCH, *Soc.* **121**, 2543). — *B.* Beim Eindampfen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Ammonium- oder Hydrazinsalzes der Hydrazindithiocarbonsäure (L.). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). Verändert sich bei 170° und schmilzt bei 225°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure 2.5-Dithion-1.3.4-thiodiazolidin. Liefert mit Methyljodid 2-Mercapto-5-methylmercapto-1.3.4-thiodiazol (Syst. Nr. 4577) (L.; vgl. BUSCH, BIEHLER, *J. pr.* [2] **93** [1916], 356).

Dithiokohlensäure-dimethylester-semicarbazon, 1-[Bis-methylmercapto-methylen]-semicarbazid $C_4H_9ON_3S_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Semicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester und Dimethylsulfat in Natronlauge (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2282). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther. Unlöslich in Alkalilaugen; beständig gegen siedende Alkalilauge. — Zerfällt beim Kochen mit starker Säure in Semicarbazid und Dithiokohlensäure-S.S-dimethylester.

Dithiokohlensäure-dimethylester-thiosemicarbazon, 1-[Bis-methylmercapto-methylen]-thiosemicarbazid $C_4H_9N_3S_3 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der von BUSCH (*J. pr.* [2] **93**, 356) als S-Methyl-isothiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $H_2N\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CS_2\cdot CH_3$ (E I **3**, 86) aufgefaßten Verbindung zu (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2280). Das von BUSCH beschriebene Präparat war anscheinend nicht ganz rein (A., B.). — *B.* Aus dem Kaliumsalz oder dem Methylester der Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) durch Einw. von Dimethylsulfat in Alkalilauge (A., B.). — Krystalle (aus Essigester). F: 106°. Leicht löslich in Alkalilaugen; fällt aus der alkal. Lösung beim Ansäuern unverändert aus. Unlöslich in verd. Säuren. Geht beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalilaugen in 5-Methylmercapto-2-imino-1.3.4-thiodiazolin (Syst. Nr. 4577) über. Mit Dimethylsulfat und überschüssiger Natronlauge entsteht [Bis-methylmercapto-methylen]-[methylmercapto-amino-methylen]-hydrazin.

[Bis-methylmercapto-methylen]-[methylmercapto-amino-methylen]-hydrazin, Dithiokohlensäure-dimethylester-[S-methyl-isothiosemicarbazon], Tris-[methylmercapto]-amino-formalazin $C_5H_{11}N_3S_3 = H_2N\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot N:C(S\cdot CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form (E I 86). *B.* Aus dem Kaliumsalz oder dem Methylester der Thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1) sowie aus 1-[Bis-methylmercapto-methylen]-thiosemicarbazid durch Einw. von Dimethylsulfat in überschüssiger Alkalilauge (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2281). Entsteht auch aus S-Methyl-isothiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester beim Versetzen mit Dimethylsulfat und folgenden Zugeben der berechneten Menge Natronlauge (A., B.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59°. Ist gegen wäßr. Alkalilaugen und Säuren beständig.

Dithiokohlensäureazid, Azidodithioameisensäure $CHN_3S_2 = N_3\cdot CS_2H$ (E I 86). *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Schwefelkohlenstoff und Fällen des freien Dithiokohlensäureazids mit verd. Mineralsäuren (SMITH, WILCOXON, BROWNE, *Am. Soc.* **45**, 2604). Beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** II, 142). Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf eine wäßr. Lösung von Kaliumazid bei ca. 40° (BR., HOEL, *Am. Soc.* **44**, 2315). Die freie Säure erhält man aus den Salzen durch Einw. von konz. Salzsäure auf die wäßr. Lösungen unter Eiskühlung (SM., W., BR.). — Krystalle (aus Aceton). F: 51—52° (HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 795). Löslich in Wasser, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (SM., W., BR.). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: SM., W., BR. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: HA., BU., *B.* **59**, 801. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: HA., BU., *B.* **59**, 796. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. $2,4\times 10^{-2}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (HA., BU.). Mit Hilfe von Dimethylgelb als Indikator ermittelte relative Azidität in wasserfreiem Chloroform: HA., VOIGT, *B.* **62**, 978. — Dithiokohlensäureazid ist im Dunkeln unterhalb 10° ziemlich beständig; bei der Einw. von Tageslicht tritt jedoch schon bei 0° langsam Zersetzung ein unter Bildung von Rhodanwasserstoff und anderen Produkten, die die Zersetzung beschleunigen (SM., W., BR.); als Endprodukt erhält man eine orangegelbe Masse, die aus Schwefel und polymerisiertem Rhodanwasserstoff (?) besteht (SM., W., BR.). Die trocknen Krystalle des Dithiokohlensäureazids detonieren beim Reiben im Porzellanmörser, beim Erhitzen auf einer Asbestplatte oder bei Berührung mit einem heißen Draht unter Rauchentwicklung und Auftreten eines charakteristischen Geruches (SM., W., BR). Explodiert beim Erhitzen im Schmelzröhrchen oberhalb 70° (SM., W., BR.). Geschwindigkeit der Zersetzung bei 25°: SM., W., BR. Freies Dithiokohlensäureazid und sein Kaliumsalz geben bei Einw. von Oxydationsmitteln Azidoschwefelkohlenstoff (s. u.) (BR., HO., *Am. Soc.* **44**, 2112, 2319; SM., W., BR.; BR., HO., SM., SWEZEY, *Am. Soc.* **45**, 2541). Dieser entsteht auch bei der elektrolytischen Oxydation des Kaliumsalzes in ca. 20%iger wäßriger Lösung an einer Platinanode (BR., HO., SM., SW.). Einw. von Brom auf das Silbersalz des Dithiokohlensäureazids: GARDNER, BROWNE, *Am. Soc.* **49**, 2762. Einw. von Jod auf das Natriumsalz und Silbersalz: GA., BR. Dithiokohlensäureazid zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung der orangegelben Masse (s. o.) (SM., W., BR.). Geschwindigkeit der Zersetzung in wäßr. Lösung bei 25°: SM., W., BR. Zersetzung beim Erwärmen mit verd. Salzsäure: O.-M. — Läßt sich mit Alkali in Gegenwart von Methylorange oder Methylrot als Indikator titrieren (SM., W., BR.; BR., SM., *Am. Soc.* **47**, 2698). Elektrometrische Titration: SM., W., BR. — Gravimetrische Bestimmung als Silbersalz oder durch Überführung in Silberchlorid: BR., SM. Titrimetrische Bestimmung mit Silbernitrat-Lösung oder mit alkoh. Jod-Lösung: BR., SM.

$NH_4CN_3S_2$. Rhombische (?) Krystalle. Wird bei 90° rötlichorangefarben, bei 110° wird die Zersetzung merklich; schmilzt bei ca. 120° unter Gasentwicklung und Bildung von Ammoniumrhodanid und Schwefel (AUDRIETH, SMITH, BROWNE, *Am. Soc.* **49**, 2130). Färbt sich im direkten Sonnenlicht orange, die Farbe verschwindet im Dunkeln langsam wieder. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen auf einer Asbestplatte unter Entflammung und

Rauchentwicklung. — $(CH_3)_4N \cdot CN_3S_2$. Siehe bei Tetramethylammoniumhydroxyd. — $LiCN_3S_2 + H_2O$. Sehr zerfließliche monokline Platten (aus Wasser). Wird bei 75° gelb und schmilzt unter Zersetzung zwischen 105° und 110° (BROWNE, AUDRIETH, MASON, *Am. Soc.* **49**, 918). Explodiert nicht beim Reiben oder Schlagen. Detoniert beim Erhitzen in der Bunsenflamme oder beim Aufwerfen auf eine heiße Platte. — Natriumsalze. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 777. — $NaCN_3S_2$. Krystallpulver. Explodiert beim Reiben auf einer porösen Unterlage (BR., AU., MA., *Am. Soc.* **49**, 920). Detoniert beim Erhitzen auf 139 bis 143° oder beim Werfen auf eine heiße Platte. — $NaCN_3S_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle (aus Wasser von Zimmertemperatur). F: ca. 75° (Zers.) (BR., AU., MA.). Ziemlich unempfindlich gegen Stoß und Schlag. Zersetzt sich bei der Detonation nicht vollständig. — $NaCN_3S_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser bei ca. 0°). Zersetzt sich bei 45—50° (BR., AU., MA.). Wird bei längerem Aufbewahren gelb. Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser von Zimmertemperatur in das Dihydrat über. Detoniert nicht beim Reiben oder Schlagen. Explodiert beim Werfen auf eine heiße Platte. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 801. — KCN_3S_2. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 870. Zerfließliche Krystalle (BROWNE, HOEL, *Am. Soc.* **44**, 2316), Krystallographisches: GILL, zitiert bei BR., HO. Zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator unter Gelbfärbung. Bei langsamem Erhitzen tritt bei 126° Zersetzung ein. Detoniert beim schnellen Erhitzen auf einem Eisenblech. Sehr empfindlich gegen Schlag. 4,5 Tle. des Salzes lösen sich in 1 Tl. Wasser. Unterhalb 10° sind die wäßr. Lösungen beständig, bei höherer Temperatur zersetzen sie sich. Ziemlich leicht löslich in Methanol und Aceton, sehr schwer in Äther, unlöslich in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — $RbCN_3S_2$. Kann nur in Form eines dünnen Films isoliert werden. Dickere Krystalle zersetzen sich, besonders auf einer gekrümmten Oberfläche, beim Eindunsten zur Trockne unter Verpuffen (BROWNE, AUDRIETH, MASON, *Am. Soc.* **49**, 920). Wird in diffusem Tageslicht allmählich hellrot; im Dunkeln verschwindet die Farbe wieder. Ist in trocknem Zustand sehr empfindlich gegen Stoß und Reiben. Explodiert beim Erhitzen auf 115—120° heftig ohne zu schmelzen. — $CsCN_3S_2$. Tafeln (aus wäßr. Lösung in Kältemischung oder aus verd. Alkohol) (BR., AU., MA.). Beim Verdampfen wäßr. Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur treten heftige Explosionen auf; dabei entstehen Schwefel, Cäsiumsulfid und ein gelbes Produkt (vielleicht polymeres Rhodan). Wird in direktem Sonnenlicht oder in diffusem Tageslicht violettrot; im Dunkeln verschwindet die Farbe wieder. — Silbersalz. Niederschlag. Explodiert leicht (BROWNE, V. HAZMBURG, *Am. Soc.* **48**, 2384).

Bis-[azido-thioformyl]-disulfid, Azidokohlenstoffdisulfid, Azidoschwefelkohlenstoff $C_2N_6S_4 = (N_3 \cdot CS)_2S_2$. *B.* Aus Dithiokohlensäureazid oder seinem Kaliumsalz durch Einw. verschiedener Oxydationsmittel (BROWNE, HOEL, *Am. Soc.* **44**, 2112, 2319; SMITH, WILCOXON, BR., *Am. Soc.* **45**, 2606; BR., HO., SM., SWEZEY, *Am. Soc.* **45**, 2541). Bei der elektrolytischen Oxydation des Kaliumsalzes des Dithiokohlensäureazids in ca. 20%iger wäßriger Lösung an einer Platinanode (BR., HO., SM., SW.). — Tetragonale oder rhombische Krystalle. Bei 25° lösen sich 3 Tle. in 10000 Tln. Wasser; leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Xylol, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff (BR., HO., SM., SW.). Ist sehr explosiv und empfindlich gegen Stoß und Hitze (BR., HO., SM., SW.; BR., V. HAZMBURG, *Am. Soc.* **48**, 2383). Zersetzt sich bei Zimmertemperatur allmählich unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung eines Gemisches von Schwefel und anderen Produkten (vielleicht polymerem Rhodan); Geschwindigkeit der Zersetzung bei 25°: BR., HO., SM., SW. Auch die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zersetzen sich bei Zimmertemperatur (BR., HO., SM., SW.). Azidoschwefelkohlenstoff zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Halogene (BR., V. HAZ.). Reduziert Kaliumpermanganat in neutraler, saurer oder alkal. Lösung bei Zimmertemperatur und reagiert mit Kaliumjodat in neutraler und saurer Lösung (BR., HO., SM., SW.). Einw. von Wasserstoffperoxyd: BR., HO., SM., SW. Azidoschwefelkohlenstoff reagiert mit Chlor im Gaszustand oder in konzentrierter wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur unter Explosion (GARDNER, BROWNE, *Am. Soc.* **49**, 2760). Beim Einleiten von Chlor in eine trockne Lösung von Azidoschwefelkohlenstoff in Chloroform bei —15° entsteht ein farbloses Produkt, das auch unterhalb —20° allmählich in ein viscoses gelbes Öl übergeht [vielleicht Verbindung CN_3ClS_2; unlöslich in Wasser und Chloroform; zersetzt sich bei Zimmertemperatur rasch unter Gasentwicklung; wirkt auf Gummi quellend und auf der Haut blasenziehend; die Dämpfe greifen die Augen und das Herz an] (GA., BR.). Bei Einw. von Brom erfolgt bei Zimmertemperatur heftige Explosion, bei ca. —8° rasche Zersetzung (GA., BR.). Einw. von Brom in organischen Lösungsmitteln unterhalb —5°: GA., BR. Reagiert mit Jod zwischen 0° und —10° weder in Tetrachlorkohlenstoff noch in Aceton oder Alkohol (GA., BR.). Azidoschwefelkohlenstoff zersetzt sich beim Behandeln mit kalten konzentrierten Mineralsäuren oder beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren (BR., HO., SM., SW.). Liefert

bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure in Äther Ammoniumrhodanid, Schwefel und Stickstoff (WILCOXON, MCKINNEY, BR., *Am. Soc.* **47**, 1918). Setzt aus verd. Kaliumjodid-Lösung Jod, aus Kaliumazid-Lösung Stickstoff in Freiheit (BR., HO., *Am. Soc.* **44**, 2113; BR., HO., SM., SW.; BR., v. HAZM.). Gibt mit Alkalilauge oder Ammoniak bei niedriger Temperatur eine gelbgrüne Lösung, aus der beim Ansäuern wieder die freie Verbindung ausfällt (BR., HO., SM., SW.; BR., v. HAZM.). Reagiert mit Ammoniakgas unter Explosion (BR., v. HAZM.). Einw. von Hydrazinhydrat: BR., HO., SM., SW. [KÜHN]

Trithiokohlensäure und ihre Derivate.

Trithiokohlensäure $CH_2S_3 = CS(SH)_2$ (H 221; E I 87). Das von O'DONOGHUE, KAHAN (*Soc.* **89** [1906], 1815) als Trithiokohlensäure angesehene rote Öl war wahrscheinlich ein Gemisch von Trithiokohlensäure und Perthiokohlensäure (v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 445; vgl. YEOMAN, *Soc.* **119**, 53). Das Mol.-Gew. von reiner Trithiokohlensäure ist kryoskopisch in Bromoform bestimmt (MILLS, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 2330). — *B.* Zur Bildung des Ammoniumsalzes aus Schwefelkohlenstoff und wäßr. Ammoniak vgl. WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 827. Die Alkali- und Erdalkalisalze der Trithiokohlensäure erhält man bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung der entsprechenden Hydrosulfide in Alkohol unter Luftausschluß (YEOMAN, *Soc.* **119**, 40). Das Ammoniumsalz erhält man neben dem der Perthiokohlensäure bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniumpentasulfid unter Kühlung; beim Eintragen des Salzes in konz. Salzsäure entsteht die freie Säure (MILLS, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 2330). Salze des Guanidins und seiner Alkylderivate bilden sich bei mehrstündigem Erhitzen von Guanidin bzw. Alkylguanidinen mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol im Rohr auf 100° (STRACK, *H.* **180**, 208). — *Darstellung* durch Umsetzung von N.N'-Diphenyl-guanidin mit Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in wäßrigem oder alkoholischem Aceton und Zerlegung des N.N'-Diphenyl-guanidinsalzes mit Eis und konz. Salzsäure oder Schwefelsäure: SCOTT, *J. ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 287.

Rote Flüssigkeit. Erstarrt bei —30,5° zu einer orangegelben Masse (MILLS, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 2330). D_4^{17}: 1,47 (MI., R.). Oberflächenspannung bei 12,5°: 48,3 dyn/cm (MI., R.). Parachor: MI., R. Absorptionsspektrum der Lösungen der Säure in Chloroform, Petroläther, Toluol und des Bariumsalzes in Wasser: v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 453. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln sowie in Säuren (MI., R.). Die Lösungen der freien Säure sind gelb, die der Salze in Wasser und Alkohol sind rot (v. H., MA., O.; MI., R.). Zur Dissoziationskonstante vgl. HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 796. — Die freie Säure geht beim Aufbewahren in eine rote, schwefelkohlenstoffhaltige Flüssigkeit über; auch die meisten Lösungen zersetzen sich schnell; die Lösung in Aceton ist dagegen ziemlich beständig (MI., R.). Nach v. HALBAN, MACKERT, OTT sind Lösungen, die keine Perthiokohlensäure enthalten, auch in Gegenwart von Luft haltbar. Geschwindigkeit der Zersetzung in Chloroform bei 25—60° und in Aceton und Methanol bei 11°: v. H., MA., O. Die Salze nehmen in wäßr. Lösung 1 At.-Gew. Schwefel auf und gehen dabei in gelbe Perthiocarbonate über (YEOMAN, *Soc.* **119**, 41). Nach monatelangem Aufbewahren einer durch Auflösen von Schwefelkohlenstoff in wäßr. Ammoniak erhaltenen ammoniakalischen Lösung von Trithiokohlensäure konnten erhebliche Mengen Ammoniumhydrosulfid nachgewiesen werden (WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 827). Natriumtrithiocarbonat liefert in wäßr. Lösung mit aromatischen Nitrosoverbindungen, z. B. p-Nitroso-phenol oder p-Nitroso-dimethylanilin, Diarylthioharnstoffe (Silesia Verein chemischer Fabriken, D. R. P. 475477; *C.* **1929** II, 95; *Frdl.* **16**, 445). — Quantitative Bestimmung in wäßr. Lösung durch Messung der Lichtabsorption für die Wellenlänge 495 mμ: v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 449.

Salze der Trithiokohlensäure. $(NH_4)_2CS_3$. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelkohlenstoff und Ammoniumsulfid; bei längerem Aufbewahren bildet sich auch Rhodanid (YEOMAN, *Soc.* **119**, 51). Zersetzt sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100°, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die wäßr. Lösungen sind, besonders beim Kochen im offenen Gefäß, sehr unbeständig. — $Na_2CS_3 + H_2O$ (im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet). Rötlichgelbe, sehr zerfließliche Nadeln. Unlöslich in Äther und Benzol (YEOMAN, *Soc.* **119**, 41). Ist in trockner, kohlendioxydfreier Luft beständig. Zersetzt sich in feuchter, kohlendioxydhaltiger Luft unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, Natriumthiosulfat und Natriumcarbonat. Beim Erhitzen entstehen Natriumsulfid und Schwefelkohlenstoff. Die wäßr. Lösung ist bei Ausschluß von Sauerstoff und Kohlendioxyd beständig. Beim Erhitzen der luftfreien wäßrigen Lösung im Rohr auf 100° entstehen Natriumcarbonat und Schwefelwasserstoff, während sich bei der Destillation der luftfreien wäßrigen Lösung unter gewöhnlichem Druck Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, aber kein Natriumcarbonat bilden. In Gegenwart von Luft entstehen auch Thiosulfat, Polysulfid und (als zersetzliches Zwischenprodukt) Perthiocarbonat. Zersetzt sich bei der Einw. von Kohlendioxyd unter Bildung von Schwefelkohlenstoff, Carbonat, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Gibt mit Schwefeldioxyd Schwefelkohlenstoff, Thiosulfat, Schwefel und Kohlendioxyd. — K_2CS_3 (im Wasser-

stoffstrom bei 45° getrocknet). Gelbe, außerordentlich zerfließliche Krystalle. In Alkohol schwerer löslich als das Natriumsalz (YEOMAN, *Soc.* **119**, 46). — $CaCS_3 + Ca(OH)_2 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Weniger hygroskopisch und beständiger als die Alkalisalze (Y., *Soc.* **119**, 47). — $CaCS_3 + 3Ca(OH)_2 + 9H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Weniger hygroskopisch und beständiger als die Alkalisalze (Y., *Soc.* **119**, 47). — $SrCS_3 + 4H_2O$. Rote Nadeln, die beim Trocknen im Vakuum gelb werden. In Wasser viel leichter löslich als das Bariumsalz und die basischen Calciumsalze (Y., *Soc.* **119**, 49). — $BaCS_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Krystallhabitus: MANG, *Kunstsd.* **7**, 279; *C.* **1926** I, 2327. Weniger hygroskopisch als die Alkalisalze (YEOMAN, *Soc.* **119**, 48). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser (M.; Y.). Die Gegenwart von Bariumtrithiocarbonat erhöht die Löslichkeit von Bariumhydroxyd in Wasser (M.). Ziemlich beständig; verhält sich beim Erhitzen für sich oder in Lösung wie das Natriumsalz (Y.; vgl. M.). — $PbCS_3$. Roter Niederschlag. Zersetzt sich in feuchtem Zustand schnell an der Luft; wird weder von Schwefelwasserstoff noch von Mineralsäuren angegriffen (STRACK, *H.* **180**, 208). Beim Erhitzen der trocknen Substanz entstehen Bleisulfid und Schwefelkohlenstoff (MANG, *Kunstsd.* **7**, 278; *C.* **1926** I, 2327). — Guanidinsalz $2CH_5N_3 + CH_2S_3$. Gelbrote Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 125°; F: ca. 133—135° (unkorr.); zersetzt sich bei höherem Erhitzen (ST.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Trithiokohlensäure-dimethylester $C_3H_6S_3 = SC(S\cdot CH_3)_2$ (H 224; E I 87). *B.* Man schüttelt ammoniakalische Ammoniumtrithiocarbonat-Lösung (WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 828) oder eine Lösung von Kaliumtrithiocarbonat in Methanol (LECHER, *A.* **445**, 53) mit Methyljodid. — E: —6,3° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 392; *C.* **1923** III, 1137). Kp_{760}: 219—220° (W.), 224° (B. FETKENHEUER, H. FETKENHEUER, LECUS, *B.* **60**, 2533); Kp_{18}: 110—111° (W.); Kp_{11}: 92° (LECHER). Zersetzt sich bei der Destillation (W.). — Liefert mit Brom ein in allen Lösungsmitteln sehr wenig lösliches Additionsprodukt (F., F., LECUS). Beim Kochen mit 2,2%iger absolut-alkoholischer Natronlauge wird nur eine der beiden Methylgruppen verseift (F., F., LECUS). Beim 5-stdg. Erwärmen mit Methyljodid im Rohr auf 80—90° entsteht Trimethylsulfoniumjodid; dieses bildet sich auch, wenn man ein Gemisch aus Trithiokohlensäuredimethylester und Methyljodid 3 Monate lang im Dunkeln stehenläßt und die entstandenen rotbraunen Krystalle mit Alkohol und schwefliger Säure auf dem Wasserbade erwärmt (LECHER).

E I 87, Z. 15 v. o. statt „150°“ lies „130°“.

Trithiokohlensäure-monoäthylester $C_3H_6S_3 = C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot SH$ (H 224; E I 87). Absorptionsspektrum der Lösungen der Säure in Petroläther und Äther und des Kaliumsalzes in Wasser und Alkohol: v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 454. Mittelstarke Säure; elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: HANTZSCH, BUCERIUS, *B.* **59**, 797. — Zerfallsgeschwindigkeit in Chlorform, Benzol, Toluol, Petroläther, Alkohol und Methanol bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 75°: v. H., M., O., *Z. El. Ch.* **29**, 456. Das Kaliumsalz liefert mit Schwefeldichlorid SCl_2 in Äther oder Wasser das Trisulfid, mit Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 das Tetrasulfid des Äthyldithioformiats (S. 163) (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 492). Wird durch Jod zu Äthyldithioformiat-disulfid oxydiert (TW.). Gibt mit Chlordithioameisensäureäthylester in Äther Äthyldithioformiatsulfid (s. u.) (TW.). — $KC_3H_5S_3$. Wird nur dann frei von Thiosulfat erhalten, wenn man bei der Aufarbeitung, besonders beim Trocknen des Salzes, unter Luftausschluß arbeitet (v. H., M., O., *Z. El. Ch.* **29**, 450). Absorptionsspektrum s. o.

Trithiokohlensäure-diäthylester $C_5H_{10}S_3 = CS(S\cdot C_2H_5)_2$ (H 224; E I 87). *B.* Man schüttelt ammoniakalische Ammoniumtrithiocarbonat-Lösung unter Erwärmen mit Äthylbromid (WERTHEIM, *Am. Soc.* **48**, 828). Beim Aufbewahren einer verd. Lösung von Quecksilberäthylmercaptid in Schwefelkohlenstoff (SACHS, BALASSA, *Z. anorg. Ch.* **146**, 198). — Gelbes Öl. Kp_7: 102—104° (W.); Kp_{17}: 115° (S., B.); Kp_{25}: 145—147°; Kp_{717}: 241—244° (W.). Zersetzt sich bei der Destillation (W.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Chloroform, Alkohol und Petroläther: v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 454.

Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-sulfid, „Äthyldithioformiatsulfid“ $C_6H_{10}S_5 = (C_2H_5\cdot S\cdot CS)_2S$. *B.* Aus Chlordithioameisensäure-äthylester (S. 155) und dem Kaliumsalz des Trithiokohlensäuremonoäthylesters in Äther (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 491). — Rotes, nicht destillierbares Öl von unangenehmem Geruch. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton. — Zersetzt sich bei 100—110° zu Diäthylsulfid und Schwefelkohlenstoff. In wäßr. Natriumsulfid-Lösung erfolgt Zersetzung unter Bildung von Diäthylsulfid. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entstehen außerdem Ammoniumrhodanid, Äthylmercaptan und Diäthylsulfid.

Perthiokohlensäure („Tetrathiokohlensäure“) $CH_2S_4 = HS\cdot CS\cdot S\cdot SH$. *B.* Die Alkali- und Erdalkalisalze entstehen bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf wäßrige oder alkoholische Lösungen der Alkali- bzw. Erdalkalidisulfide unter Luftausschluß (YEOMAN, *Soc.* **119**, 43; vgl. GÉLIS, *C. r.* **81** [1875], 282), bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf

Polysulfide in Gegenwart von wenig Wasser unter Kühlung, wobei der überschüssige Schwefel ungelöst zurückbleibt (G.), sowie bei Zugabe von 1 At.-Gew. Schwefel zu wäßr. Lösungen der Trithiocarbonate (G., *C. r.* **81**, 283; Y., *Soc.* **119**, 49, 50). Die freie Säure erhält man durch Einw. von 98%iger Ameisensäure auf das Ammoniumsalz als dunkelbraunes Öl (MILLS, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 2331). — Die Lösung der Säure in Wasser ist schwach gelb, die Lösungen der Salze sind intensiv gelb (v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 445; Y., *Soc.* **119**, 41). Absorptionsspektren von Lösungen der Säure in Chloroform, Petroläther und Toluol sowie des Natriumsalzes in Wasser: v. H., M., O.

Die freie Säure zersetzt sich beim Auflösen in Aceton unter starkem Knistern und Abscheidung von Schwefel (MILLS, ROBINSON, *Soc.* **1928**, 2331). Geschwindigkeit der Zersetzung der freien Säure in Chloroform, Aceton und Methanol bei Temperaturen zwischen 11° und 60°: v. HALBAN, MACKERT, OTT, *Z. El. Ch.* **29**, 456. Die Alkalisalze sind in trockner Luft beständig, in feuchter Luft bilden sich Schwefelkohlenstoff und Thiosulfat (YEOMAN, *Soc.* **119**, 44). Die Alkalisalze zerfallen beim Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und Alkalidisulfid bzw. Alkalisulfid und Schwefel, das Ammoniumsalz zeigt diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrom ist sie vollständig (Y., *Soc.* **119**, 44, 52). Die wäßr. Lösungen der Salze sind bei Luftausschluß haltbar, nur die des Ammoniumsalzes zersetzt sich langsam unter Bildung von Ammoniumrhodanid; diese Reaktion verläuft schneller in Gegenwart von Ammoniak, vollständig beim Erhitzen des Salzes mit alkoh. Ammoniak auf 100° (Y., *Soc.* **119**, 44, 52). Destilliert man luftfreie wäßrige Lösungen der Alkalisalze, so bildet sich Schwefelkohlenstoff; erhitzt man sie im Rohr, so erhält man Thiosulfat, Carbonat, Schwefelwasserstoff und etwas Schwefel (Y., *Soc.* **119**, 44). Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf das Ammoniumsalz erhält man eine rote Lösung von Schwefel in Trithiokohlensäure (MI., R.). Bei Einw. von Schwefeldioxyd wird Natriumperthiocarbonat quantitativ in Natriumthiosulfat, Schwefel und Schwefelkohlenstoff übergeführt (YEOMAN, *Soc.* **119**, 45). Gibt man zu der gelben wäßrigen Lösung eines Perthiocarbonats einen mit Schwefel reagierenden Stoff, z. B. Natriumcyanid, so nimmt die Lösung die rote Farbe der Trithiocarbonate an (Y., *Soc.* **119**, 45).

$(NH_4)_2CS_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (YEOMAN, *Soc.* **119**, 52). — $(NH_4)_2CS_4 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (Y., *Soc.* **119**, 52). — $Na_2CS_4 + 3H_2O$. Zerfließliche bräunlichgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; wird aus Alkohol durch Äther oder Benzol gefällt (Y., *Soc.* **119**, 44). — $K_2CS_4 + 0,5(?)H_2O$ (im Wasserstoffstrom bei 45—50° getrocknet). Gelbe Krystalle. Ist zerfließlicher und schwerer löslich als das Natriumsalz (Y., *Soc.* **119**, 46). Beim Versuch, das Krystallwasser zu entziehen, tritt Zersetzung ein. — $CaCS_4 + 2Ca(OH)_2 + 8H_2O$. Dunkelrote Nadeln. Zersetzt sich bei der Entwässerung im Vakuum oder im Wasserstoffstrom (Y., *Soc.* **119**, 47). — $SrCS_4 + 8H_2O$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird aus Alkohol durch Äther gefällt (YEOMAN, *Soc.* **119**, 50).

Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-disulfid, „Äthyldithioformiatdisulfid" $C_6H_{10}S_6 = (C_2H_5\cdot S\cdot CS)_2S_2$. *B.* Bei der Oxydation des Kaliumsalzes des Trithiokohlensäuremonoäthylesters mit Jod (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 491). Bei der Destillation von Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-trisulfid unter Atmosphärendruck (Tw., *Am. Soc.* **49**, 493). — Rotes, nicht destillierbares Öl von unangenehmem Geruch. Zersetzt sich bei 100—110° unter Bildung von Diäthyldisulfid, Trithiokohlensäure-diäthylester, Schwefelkohlenstoff und Schwefel. In Äther, Alkohol, Benzol und Aceton schwerer löslich als das Monosulfid (S. 162). — Zersetzt sich bei der Einw. von wäßr. Natriumsulfid-Lösung unter Bildung von Diäthyldisulfid; bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entstehen außerdem Ammoniumrhodanid, Äthylmercaptan und Schwefel.

Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-trisulfid, „Äthyldithioformiattrisulfid" $C_6H_{10}S_7 = (C_2H_5\cdot S\cdot CS)_2S_3$. *B.* Bei der Einw. von Schwefeldichlorid SCl_2 auf das Kaliumsalz des Trithiokohlensäure-monoäthylesters in äther. Suspension oder in konzentrierter wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 492). Bei der Destillation von Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-tetrasulfid unter vermindertem Druck (Tw., *Am. Soc.* **49**, 493). — Rotes, nicht destillierbares Öl von unangenehmem Geruch. Zersetzt sich bei 100° bis 110° unter Bildung von Diäthyltrisulfid, Trithiokohlensäure-diäthylester, Schwefelkohlenstoff und Schwefel. In Äther, Alkohol, Benzol und Aceton schwerer löslich als das Disulfid (s. o.). — Bei der Destillation unter Atmosphärendruck erhält man Schwefel und Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-disulfid. Oxydiert sich langsam an der Luft. Zersetzt sich bei der Einw. von Natriumsulfid-Lösung unter Bildung von Diäthyltrisulfid; in alkoh. Ammoniak entstehen außerdem auch Ammoniumrhodanid und Äthylmercaptan.

Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-tetrasulfid, „Äthyldithioformiattetrasulfid" $C_6H_{10}S_8 = (C_2H_5\cdot S\cdot CS)_2S_4$. *B.* Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 auf das Kaliumsalz des Trithiokohlensäure-monoäthylesters in äther. Suspension oder in konzentrierter wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur (TWISS, *Am. Soc.* **49**, 492). — Rotes, nicht destillierbares Öl

von unangenehmem Geruch. Zersetzt sich bei 100—110°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton. — Bei der thermischen Zersetzung entsteht zunächst Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-trisulfid, das weiter unter Bildung von Diäthyltrisulfid, Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Trithiokohlensäure-diäthylester zerfällt. Oxydiert sich langsam an der Luft. Läßt man Natriumsulfid auf die wäßr. Lösung einwirken, so entsteht Diäthyltrisulfid. Bei längerer Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man außerdem auch Ammoniumrhodanid und Äthylmercaptan. Bei kurzer Behandlung mit 5%igem alkoholischem Ammoniak sowie bei der Destillation unter vermindertem Druck bildet sich Bis-[äthylmercapto-thioformyl]-trisulfid.

Selen-Analoga und Tellur-Analoga der Kohlensäure bzw. ihrer Derivate.

Selenokohlensäure-O-äthylester(?) $C_3H_6O_2Se = C_2H_5\cdot O\cdot COSeH$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Chlorameisensäureäthylester mit Magnesiumbromidhydroselenid Mg(SeH)Br in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (MINGOIA, *G.* **58**, 670). — Nadeln. *F:* 122—123°.

Selendicarbonsäure-diäthylester, Dicarbäthoxyselenid $C_6H_{10}O_4Se = Se(CO\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MINGOIA, *G.* **58**, 671). — *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Chlorameisensäure-äthylester mit Magnesiumbromidhydroselenid Mg(SeH)Br in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (M.). — Widerlich und durchdringend riechendes Öl. Kp: 125—127°.

Cyanselenwasserstoff, Selenocyansäure, „Selencyanwasserstoff" CHNSe = HSe·CN (H 225; E I 87). *B.* Bei der Bildung des Kaliumsalzes aus Kaliumcyanid und Selen (H **3**, 225) erhält man ein reineres Produkt, wenn man die Komponenten 24 Stdn. in wasserfreiem Alkohol kocht (BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 790); Metallsalze, die meist Krystall-Ammoniak enthalten, entstehen bei Ausführung der Reaktion in flüssigem Ammoniak (BERGSTROM, *Am. Soc.* **48**, 2322, 2325). Das Silbersalz entsteht bei der Einw. von Selenocyan (s. u.) auf Silbernitrat in Eisessig oder auf Silberacetat in Wasser (BI., KE., *B.* **58**, 788). — Potentiometrische Titration von Kaliumselenocyanat mit Jod oder Selenocyan in ätherisch-alkoholischer Lösung: BI., KE., *B.* **58**, 2382. — Beim Schütteln des Silbersalzes mit Jod in Äther, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff unterhalb 10° entsteht Selenocyan (BI., KE., *B.* **58**, 790). Kocht man das Kaliumsalz mit Tetramethylendibromid in Aceton, so entsteht Tetramethylen-diselenocyanat (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1929**, 1101); analog verläuft die Umsetzung mit Pentamethylendibromid (M., BU., *Soc.* **1929**, 2202). Kaliumselenocyanat liefert in Aceton bei Einw. von Bleitetraacetat in absol. Chloroform unter Kühlung und folgendem Behandeln des Reaktionsproduktes (vermutlich Blei(II)-selenocyanat und Selenocyan) mit Antipyrin Diantipyrylselenid (Syst. Nr. 3635) (KAUFMANN, KÖGLER, *B.* **59**, 178, 185). Das Kaliumsalz reagiert mit aromatischen Diazoverbindungen in essigsaurer Lösung unter Bildung der entsprechenden Arylselenocyanate (CHALLENGER, PETERS, HALÉVY, *Soc.* **1926**, 1654; CH., P., *Soc.* **1928**, 1368; LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2861). — Titration mit Jod: KAU., KÖ., *B.* **59**, 185.

KCNSe. *B.* Durch Einw. von Selen auf Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak (BERGSTROM, *Am. Soc.* **48**, 2325). Wird beim Umkrystallisieren teilweise zersetzt (BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 790). Zersetzungsspannung wäßriger und alkoholischer 0,1 n-Lösungen: BI., KE., *B.* **58**, 793. — Über den potentiometrischen Nachweis der Existenz einiger komplexer Kaliumsalze, die die Selenocyanat-Gruppe enthalten, vgl. BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 2379. — $Cu(CNSe)_2$. *B.* Durch Einw. von Selen auf Kupfer(I)-cyanid in flüssigem Ammoniak (BE.). Wurde nicht ganz rein erhalten. Die Lösung in flüssigem Ammoniak ist intensiv blau. — AgCNSe. Niederschlag. Das Salz ist in reinem Zustand völlig löslich in heißer konzentrierter Salpetersäure (BI., KE., *B.* **58**, 790). — $CsSeCN + (SeCN)_2$. *B.* Bei der Einw. von Selenocyan (S. 166) auf (nicht beschriebenes) Caesiumselenocyanat in Alkohol + Äther (BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 2385). Rotbraune monokline Prismen. Die Lösung in absol. Alkohol ist gelb. Ist an der Luft beständig. Wird durch Wasser zersetzt. $Mg(CNSe)_2 + 4NH_3$ (bei 20°). Zersetzt sich bei 135° (BERGSTROM, *Am. Soc.* **48**, 2325). — $Zn(CNSe)_2 + 4NH_3$ (bei 20°) (BE.). — $Hg(CNSe)_2 + HgCl_2$. Schwach phototrop (RAO, WATSON, *J. phys. Chem.* **32**, 1355). — $Hg(CNSe)_2 + HgBr_2$. Gelbes Pulver. Wird am Licht sehr schnell schwarz, beim Aufbewahren im Dunkeln kehrt die ursprüngliche Farbe wieder (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1355). Geschwindigkeit dieser Vorgänge: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 27; *C.* **1929** I, 3073. Phototropieerscheinungen an Lösungen in Gelatine-Lösung, gemessen durch das Absorptionsspektrum der Lösungen: R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1359. Photoelektrizität: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 27; *C.* **1929** I, 3073. — $Hg(CNSe)_2 + HgI_2$. Orangefarbenes Pulver. Wird am Licht sehr schnell dunkel, im Dunkeln kehrt die ursprüngliche Farbe langsam zurück (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1355). Geschwindigkeit dieser Vorgänge: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 27; *C.* **1929** I, 3073. Phototropieerscheinungen an Lösungen in Gelatine-Lösung, gemessen durch das Absorptionsspektrum der Lösungen: R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1359. Photoelektrizität: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 23,

27; *C.* **1929** I, 3073. — $Hg(CNSe)_2 + 2HgS$. Braun. Wird am Licht rot, die ursprüngliche Farbe kehrt beim Aufbewahren im Dunkeln allmählich wieder (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1357). Geschwindigkeit dieser Vorgänge: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 27; *C.* **1929** I, 3073. Photoelektrizität: R., W., *J. indian Inst. Sci.* [A] **12**, 23, 27; *C.* **1929** I, 3073. — $Hg(CNSe)_2 + Hg_2S + H_2S$. Hellbraun. Wird am Licht langsam dunkel, beim Aufbewahren im Dunkeln kehrt die ursprüngliche Farbe allmählich zurück (R., W., *J. phys. Chem.* **32**, 1355). — $Hg(CNSe)_2 + HgSe + H_2Se$ (?). Braun. Ist nicht phototrop (Rao, Watson, *J. phys. Chem.* **32**, 1356). — $Al(CNSe)_3 + 5NH_3$ (bei 20°). Hält beim Erwärmen im Vakuum auf 70° 2—2,5 Mol Ammoniak zurück (Bergstrom, *Am. Soc.* **48**, 2325).

Salze der Platin(IV)-hexaselenocyansäure $H_2[Pt(CNSe)_6]$. — $(NH_4)_2[Pt(CNSe)_6]$. Schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol (Minozzi, *Atti Ist. veneto* **69** II [1909/10], 458). Zersetzt sich beim Erwärmen über 140° unter Ammoniak-Entwicklung. — $Li_2[Pt(CNSe)_6]$. Granatrote Tafeln mit metallischem Oberflächenglanz. Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 458. Zersetzt sich schnell, auch in alkoh. Lösung. — $Na_2[Pt(CNSe)_6]$. Granatrote Nadeln und Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 457). — $K_2[Pt(CNSe)_6]$. Schwarze, im durchfallenden Licht granatrote Tafeln von metallischem Oberflächenglanz (aus Alkohol). In 100 g Wasser lösen sich bei 16° 2,38 g, bei 28° 3,60 g; in 100 g Alkohol lösen sich bei 28° 1,2 g, bei Siedetemperatur 2,5 g (M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 455). Sehr verd. Lösungen in Wasser sind schwach dichroitisch. — $K_2[Pt(CNSe)_6] + 2H_2O$. Braunrote, im durchfallenden Licht granatrote Blättchen. D_4^{18}: 3,256 (M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 456). — $Cu[Pt(CNSe)_6]$. Dunkelrotes Krystallpulver. Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 461. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt. — $Ag_2[Pt(CNSe)_6]$. Kastanienbrauner, amorpher Niederschlag. Zersetzt sich beim Erwärmen (M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 462). Sehr schwer löslich in Alkohol. — $Mg[Pt(CNSe)_6]$. Granatrote Tafeln (aus Alkohol). Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 460. Leicht löslich in Alkohol. — $Ca[Pt(CNSe)_6]$. Mikroskopische Tafeln. Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 460. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Sr[Pt(CNSe)_6]$. Tafeln (aus Alkohol). Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 459. — $Ba[Pt(CNSe)_6]$. Dunkelrote Tafeln mit metallischem Oberflächenglanz (aus Alkohol). Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 459. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit granatroter Farbe. Die lufttrockene Substanz verändert sich nicht beim Erwärmen auf 110°. — $Zn[Pt(CNSe)_6]$. Granatrote Tafeln (aus Alkohol). Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 460. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich leicht, auch in alkoh. Lösung. — $Cd[Pt(CNSe)_6]$. Granatrote Krystalle oder orangerotes Krystallpulver. Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 461. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — $Pb[Pt(SeCN)_6]$. Orangeroter Niederschlag. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol (Minozzi, *Atti Ist. veneto* **69** II, 464). — $Mn[Pt(CNSe)_6]$. Rote Krystalle mit violettem Oberflächenglanz. Krystallographische Angaben: M., *Atti Ist. veneto* **69** II 463. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Fe[Pt(CNSe)_6]$. Schwarzer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol (M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 463). Leicht zersetzlich. — $Co[Pt(CNSe)_6]$. Dunkelrotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (M., *Atti Ist. veneto* **69** II, 464). — $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2[Pt(CNSe)_6]_3$ (?). Rotbrauner amorpher Niederschlag. Gibt bereits bei Temperaturen unterhalb 100° Ammoniak ab (Minozzi, *Atti Ist. veneto* **70** II [1910/11], 702). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Wasser bei 40° zersetzt. — $[Co(NH_3)_5Cl][Pt(CNSe)_6]$. Rotbraunes Krystallpulver mit goldgelbem Oberflächenglanz. Beginnt bei 110° Ammoniak abzugeben (M., *Atti Ist. veneto* **70** II, 702). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $[Co(NH_3)_6]_2[Pt(CNSe)_6]_3$. Dunkelrotes Krystallpulver. Beginnt bei 115° Ammoniak zu entwickeln und ist bei 160° vollständig zersetzt (M., *Atti Ist. veneto* **70** II, 701). Sehr schwer löslich in Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Guanidinsalz $2CH_5N_3 + H_2[Pt(CNSe)_6]$. Granatrotes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (M., *Atti Ist. veneto* **70** II, 698). Zersetzt sich bei 165—170° ohne zu schmelzen. Ist sowohl im Vakuum als auch in Lösung leicht zersetzlich.

Verbindung $C_2N_2Se_3$ (H 226) wurde von Kaufmann, Kögler (*B.* **59**, 181) als Dicyantriselenid $Se(SeCN)_2$ (S. 166) erkannt.

Tetramethylen-diselenocyanat $C_6H_8N_2Se_2 = NC \cdot Se \cdot [CH_2]_4 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Kaliumselenocyanat mit Tetramethylendibromid in Aceton (Morgan, Burstall, *Soc.* **1929**, 1101). — Schuppen (aus wäßr. Aceton). F: 40°. Besitzt durchdringenden, ekelerregenden Geruch. Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Unlöslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung, Verdünnen mit Wasser und Durchleiten von Luft Tetramethylendiselenid $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot Se \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot Se \end{matrix}$ (Syst. Nr. 2668). Bei der Oxydation mit warmer Salpetersäure entsteht Tetramethylendiseleninsäure-dinitrat (Syst. Nr. 331a).

Pentamethylen-diselenocyanat $C_7H_{10}N_2Se_2$ = NC·Se·$[CH_2]_5$·Se·CN. *B.* Beim Erhitzen von Kaliumselenocyanat mit Pentamethylendibromid in Aceton (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1929**, 2202). — Zähe Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch (durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt). Zersetzt sich beim Destillieren. — Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge erhält man Pentamethylendiselenid $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\cdot Se\\ CH_2\cdot CH_2\cdot Se\end{smallmatrix}$ (Syst. Nr. 2668).

ms-Cyanselen-acetylaceton $C_6H_7O_2NSe$ = $(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot Se\cdot CN$ bzw. desmotrope Form. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (MORGAN, DREW, BARKER, *Soc.* **121**, 2447). — *B.* In quantitativer Ausbeute bei der Einw. von frisch destilliertem Cyanwasserstoff auf „Selenacetylaceton" (E II **1**, 837) in trocknem Äther bei 0° (M., D., B.). — Nadeln (aus Petroläther). Riecht nach verbranntem Gummi und reizt zum Niesen. F: 78—80°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird durch Einw. von Licht und Luft bräunlichrot, nimmt dabei Blausäuregeruch an und geht schließlich in eine spröde rote Masse über. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Bei Einw. von wäßr. Kaliumdisulfit-Lösung findet Zersetzung statt, mit 1 Mol Kaliumdisulfit entstehen dabei Acetylaceton, Kaliumdisulfat, Cyanwasserstoff und Selen, mit 2 Mol oder mehr Kaliumdisulfit werden Acetylaceton, Cyanwasserstoff und $Se(SO_3K)_2$ gebildet. Färbt wäßrig-alkoholische Eisen(III)-chlorid-Lösung rot. — $Cu(C_6H_6O_2NSe)_2$. Hellblau. Unlöslich in Wasser, Benzol, Aceton und Alkohol, sehr schwer löslich in Chloroform. Wird durch Essigsäure und Natronlauge zersetzt (M., D., B.).

Cyanselen-acetylpropionylmethan $C_7H_9O_2NSe$ = $C_2H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot Se\cdot CN$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Cyanwasserstoff auf „Selenpropionylaceton" (E II **1**, 840) in trocknem Äther (MORGAN, REEVES, *Soc.* **123**, 449). — Nadeln. F: 27,5°. Riecht nach verbranntem Gummi. Ist unbeständig; verflüssigt sich nach kurzem Aufbewahren zu einem gelben Öl, das nicht wieder fest wird. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung. — $Cu(C_7H_8O_2NSe)_2$. Blaßblaue Krystalle. Leicht löslich in Chloroform (M., R.). Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren.

Dicyanselenid, Selendicyanid C_2N_2Se = $Se(CN)_2$ (H 227). *B.* Neben Selendiselenocyanid bei längerem Kochen einer Lösung von Selenocyan in Schwefelkohlenstoff (KAUFMANN, KÖGLER, *B.* **59**, 186).

Dicyandiselenid, „Selenocyan" $C_2N_2Se_2$ = $Se_2(CN)_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 791). — *B.* Durch Schütteln von überschüssigem Silberselenocyanat mit Jod in Äther, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff unterhalb 10° (B., KE.). Bei der Einw. von Bleitetraacetat in Chloroform auf Kaliumselenocyanat in absol. Aceton unter Kühlung (KAUFMANN, KÖGLER, *B.* **59**, 185). — Gelbes Krystallpulver von unangenehmem Geruch, das sich oberhalb 20° zersetzt (B., KE.). Die Lösungen in indifferenten organischen Lösungsmitteln sind gelb, die Lösung in Anilin ist rot (B., KE.). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: B., KE. — Selenocyan ist im Vakuum längere Zeit haltbar, an der Luft färbt es sich rot (B., KE.). In Wasser tritt sofort Hydrolyse ein, nach kurzer Zeit scheidet sich Selen ab (B., KE.). Als weitere Hydrolysenprodukte wurden Cyanwasserstoff und selenige Säure nachgewiesen (KAU., KÖ.). In Gegenwart von Alkalilaugen oder Natriumdicarbonat scheidet sich kein Selen ab (KAU., KÖ.). Selenocyan wird durch Methanol zersetzt, löst sich aber in kaliumselenocyanathaltigem Methanol ohne Zersetzung (B., KE.). Die Lösung in Eisessig ist einige Stunden, die Lösung in Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff dagegen tagelang haltbar; bei Luftzutritt scheiden sich daraus weiße Krystalle ab (B., KE.). Bei längerem Kochen der Lösung in Schwefelkohlenstoff entstehen Dicyanselenid (s. o.) und Dicyantriselenid (s. u.) (KAU., KÖ.). Selenocyan macht aus Kaliumjodid in An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln Jod frei (B., KE., *B.* **58**, 781). Über den potentiometrischen Nachweis der Bildung von Komplexsalzen bei der Einw. von Selenocyan auf Kaliumjodid oder Kaliumselenocyanat in Äther + Alkohol vgl. B., KE., *B.* **58**, 2382. Die Lösung in Eisessig liefert bei Einw. von Silbernitrat Silberselenocyanat (B., KE., *B.* **58**, 788). — Komplexsalze, die die Gruppe $(SeCN)_2$ enthalten, s. bei Selenocyansäure (S. 164).

Dicyantriselenid, Selendiselenocyanat $C_2N_2Se_3$ = $Se(SeCN)_2$. Diese Konstitution kommt der H 226 beschriebenen Verbindung $C_2N_2Se_3$ von VERNEUIL (*A. ch.* [6] **9**, 328) zu (KAUFMANN, KÖGLER, *B.* **59**, 181). — *B.* Neben Dicyanselenid beim längeren Kochen von Selenocyan in Schwefelkohlenstoff (KAU., KÖ.).

Kohlenstoffsulfidselenid, Selenschwefelkohlenstoff CSSe (E I 87). *B.* Durch Leiten von Schwefelkohlenstoff über Eisen(II)-selenid bei 650° (BRISCOE, PEEL, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 57). — $Kp_{749,2}$: 83,9—83,95°. D_4^t zwischen 20° (1,9874) und 40° (1,9484): B., P., R. Oberflächenspannung bei 20°: 40,44 dyn/cm. Parachor: B., P., R., *Soc.* **1929**, 58. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Bromoform, Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln. Schwefel löst sich schwer, Selen gar nicht in Selenschwefelkohlenstoff. Der Dampf reizt die Schleimhäute stark; riecht auch in großer Verdünnung unangenehm

(B., P., R., *Soc.* **1929**, 58). — Wird durch Sonnenlicht etwas angegriffen; ist entgegen der Angabe von STOCK, WILLFROTH (*B.* **47** [1914], 151) beim Aufbewahren im Dunkeln beständig (B., P., R., *Soc.* **1929**, 58). Flüssiger Selenschwefelkohlenstoff ist nicht entzündlich; der Dampf brennt beim Erwärmen mit intensiv blauer Flamme (ST., W.; B., P., R., *Soc.* **1929**, 58). Wird durch Zink und Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff reduziert (B., P., R., *Soc.* **1929**, 59). Liefert beim Einleiten von Chlor in Wasser Perchlormethylmercaptan (S. 106) (B., P., R., *Soc.* **1929**, 1049). Gibt beim Sättigen einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit Chlor Selentetrachlorid; reagiert analog mit Brom (B., P., R., *Soc.* **1929**, 1049). Beim Behandeln einer Suspension von 20 cm^3 Selenschwefelkohlenstoff in Wasser mit 70 cm^3 Brom entsteht Perbrommethylmercaptan; behandelt man eine Suspension von 10 cm^3 Selenschwefelkohlenstoff in Wasser mit 20 cm^3 Brom, so entsteht eine Verbindung $C_2Br_6S_2Se$ (s. u.) (B., P., R., *Soc.* **1929**, 1049). Wird von Halogenwasserstoffsäuren bei 120° nicht angegriffen (B., P., R., *Soc.* **1929**, 1048). Bei der Einwirkung von konzentriertem wäßrigem Ammoniak entstehen gelbe, unlösliche, beim Erhitzen zerfallende Massen wechselnder Zusammensetzung; die Behandlung mit wäßr. Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumsulfid oder Ammoniumpolysulfid führt zu blutroten Lösungen, aus denen sich ebenfalls kein einheitliches Produkt gewinnen läßt; mit alkoh. Ammoniak reagiert Selenschwefelkohlenstoff unter Bildung amorpher, roter Substanzen, die wechselnde Mengen Selen, jedoch weder Stickstoff noch Schwefel enthalten (B., P., R., *Soc.* **1929**, 59). Liefert mit Phenylhydrazin in absol. Alkohol eine unbeständige additionelle Verbindung $2C_6H_8N_2 + CSSe$ (grüngelbe Tafeln; F: 98° bei schnellem Erhitzen) (B., P., R., *Soc.* **1929**, 59). Bei zweitägiger Einw. von Anilin in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{25}H_{24}N_4SSe$ (Tafeln aus Aceton; F: 164°) (B., P., R., *Soc.* **1929**, 59).

Verbindung $C_2Br_6S_2Se$. *B.* Durch Behandeln einer Suspension von 10 cm^3 Selenschwefelkohlenstoff in Wasser mit 20 cm^3 Brom (BRISCOE, PEEL, ROBINSON, *Soc.* **1929**, 1050). — Farblose, phosphorähnlich riechende Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen scharf bei 90°, erwärmt man einige Minuten auf eine Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunkts, so schmilzt die Substanz unscharf bei 78°. Scheint außer in der krystallinen auch in einer flüssigen Form zu existieren; diese bildet sich bei der Destillation der krystallinen Form als dunkelrotes Öl und geht beim Aufbewahren unter Wasser wieder in die krystalline Form über.

Tellurocyansäure CHNTe = HTe·CN. — Kaliumsalz. Über Bildung und Eigenschaften wäßr. Lösungen vgl. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 914. Zersetzungsspannung von 0,1 n-wäßrigen und alkoholischen Lösungen: BIRCKENBACH, KELLERMANN, *B.* **58**, 793.

Dimethyltellurdicyanid $C_4H_6N_2Te = (CH_3)_2Te(CN)_2$. *B.* Bei der Einw. von Silbercyanid auf eine Lösung von Dimethyltellurdijodid (E II **1**, 279) (LOWRY, GILBERT, *Soc.* **1929**, 2082). — Nadeln. F: 90°. Absorptionsspektrum von Dimethyltellurdicyanid und eines äquimolekularen Gemisches mit Dimethyltellurdijodid in Alkohol: L., G. [HACKENTHAL]

2. Oxyessigsäure, Glykolsäure $C_2H_4O_3$ = HO·CH_2·CO_2H (H 228; E I 88).

Bildung und Darstellung.

Durch Einw. von Aspergillus niger auf Calciumacetat in saurer Lösung bei 32° neben anderen Produkten (CHALLENGER, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1927**, 207). Beim Abbau von Brenztraubensäure durch Bact. proteus vulgare oder Bact. coli (CAMBIER, AUBEL, *C. r.* **175**, 72).

Beim Erhitzen von Paraformaldehyd mit wenig konz. Schwefelsäure im Autoklaven auf 115°, neben anderen Produkten (HAMMICK, BOEREE, *Soc.* **123**, 2881). Das Calciumsalz entsteht bei der Einw. von Kalk auf eine durch Ozonisierung von Acetylen erhaltene wäßrige Lösung von Glyoxal (WOHL, BRÄUNIG, D. R. P. 373975; *Frdl.* **14**, 292). Geschwindigkeit der Bildung aus Glyoxal durch Einw. von Natriumdicarbonat-Lösung, Natriumcarbonat-Lösung oder Natronlauge bei 25°: SHAFFER, FRIEDEMANN, *J. biol. Chem.* **61**, 604; vgl. a. HOMOLKA, *B.* **54**, 1395. Man erhitzt Chloressigsäure mit der zur Neutralisation ausreichenden Menge Natriumcarbonat in Gegenwart einer geringen Menge Wasser oder Butylalkohol auf 140—150° (A. WACKER, D. R. P. 463139; *C.* **1929** I, 1046; *Frdl.* **16**, 259). Die Bildung von Glykolsäure aus dem Natriumsalz der Chloressigsäure und Wasser bei 75° wird durch Silberoxyd oder Kupfer(II)-oxyd, die Bildung aus dem Natriumsalz der Bromessigsäure und Wasser bei 60° und 75° durch Silberoxyd beschleunigt (v. EULER, FAHLANDER, *Ph. Ch.* **100**, 174). Beim Kochen von Oxalsäure mit Chrom(II)-sulfat-Lösung unter langsamem Zusatz von Ammoniak in einer Wasserstoff-Atmosphäre (TRAUBE, LANGE, *B.* **58**, 2774). Bei der Elektrolyse von Eisen(II)-ammoniumoxalat in wäßr. Lösung an einer Eisenkathode, neben anderen Produkten (SONTAG, *Z. El. Ch.* **30**, 336, 338). Durch Hydrierung von Glyoxylsäure in Gegenwart von Nickelpulver in Alkohol unter Druck bei 100° (I. G. Farbenind., D. R. P. 459602;

C. **1928** II, 1717; *Frdl.* **16**, 677). Bei der Elektrolyse von d-Weinsäure in stark alkalischer Lösung an glattem Platin, neben anderen Produkten (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 129; *C.* **1922** III, 870). Neben anderen Produkten beim Kochen von 3-Oxy-4-sulfooxy-2.3-isopropylidendioxy-butan-dicarbonsäure-(1.1) (Syst. Nr. 321) mit 1n-Salzsäure (OHLE, NEUSCHELLER, *B.* **62**, 1657).

Zur Bildung bei der Oxydation von Glucose in alkal. Lösung vgl. noch JENSEN, UPSON, *Am. Soc.* **47**, 3019, 3020; POWER, U., *Am. Soc.* **48**, 196; FISCHLER, TÄUFEL, SOUCI, *Bio. Z.* **208**, 208. Zur Bildung bei der Einw. von wäßr. Kupferacetat-Lösung auf Glucose, Fructose, und Galaktose vgl. noch EVANS, Mitarb., *Am. Soc.* **50**, 2268.

Zur technischen Darstellung durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure vgl. TOJA, CEVA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 4; *C.* **1926** I, 3182.

Physikalische Eigenschaften.

Monoklin prismatische Krystalle (aus Aceton und Alkohol) (STEINMETZ, *Z. Kr.* **56**, 161). Einfluß auf die Löslichkeit von Arsonoessigsäure in Eisessig: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 278; *C.* **1929** I, 643. Diffusion durch Kollodiummembranen: COLLANDER, *Comment. biol. Helsingfors* **1926**, 15; *C.* **1926** II, 720. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 68; Ж. **60**, 107; an Cocosnußkohle: NAMASIVAYAM, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 453; *C.* **1928** I, 662; an Cellulose: BRASS, FREI, *Koll.-Z.* **45**, 251; *C.* **1928** II, 1037. Bewegung auf einer Wasseroberfläche: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23. Wirkung auf die Quellung von Casein in Wasser: ISGARYSCHEW, POMERANZEWA, *Koll.-Z.* **38**, 236; *C.* **1926** I, 3129. Ausflockende Wirkung des Glykolat-Ions auf kolloidale Eisenhydroxyd-Lösung: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Koagulierende Wirkung auf alkal. Casein- oder Edestin-Lösungen: IS., BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* **38**, 239; *C.* **1926** I, 3307.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Glykolsäure in Wasser und Alkohol: LEY, HÜNECKE, *B.* **59**, 516; in wäßr. Uranylnitrat-Lösung: GHOSH, MITRA, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 361; *C.* **1928** I, 649; in wäßr. Eisen(III)-chlorid-Lösung: GH., M., *J. indian chem. Soc.* **5**, 197; *C.* **1928** II, 326. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 193; in Methanol, Alkohol, Propylalkohol, Butylalkohol und Aceton bei 30°: HUNT, BR., *J. phys. Chem.* **33**, 1497. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,50\times10^{-4}$ (aus der katalytischen Wirkung auf die Jodierung von Aceton ermittelt) (DAWSON, HALL, KEY, *Soc.* **1928**, 2849), $1,60\times10^{-4}$ (aus der katalytischen Wirkung auf die Hydrolyse von Äthylacetat bestimmt) (D., LOWSON, *Soc.* **1929**, 1223). Über die Dissoziationskonstante bei 18° und 19° vgl. MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 325, 329. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Methanol-Wasser-Gemischen bei 19°: MI., *Ph. Ch.* **118**, 329; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 18°: MI., *Ph. Ch.* **118**, 325. Acidität von Glykolsäure und ihrem Puffergemisch mit Natriumglykolat in Wasser zwischen 25° und 60°: KOLTHOFF, TEKELENBURG, *R.* **46**, 35; in 90%igem wäßrigem Aceton bei 20°: CRAY, WESTRIP, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 331; *C.* **1926** I, 3258. Acidität von Gemischen mit Borsäure und Molybdänsäure in wäßr. Lösung bei 20°: RIMBACH, LEY, *Ph. Ch.* **100**, 397, 402.

Katalytische Wirkungen. Glykolsäure bewirkt Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in Gegenwart von Platinschwarz in Aceton-Lösung (WIELAND, FISCHER, *B.* **59**, 1183) und hemmt die Autoxydation von fetten Ölen (DE'CONNO, GOFFREDI, DRAGONI, *Ann. Chim. applic.* **15**, 482; *C.* **1926** I, 2059). Einfluß von Glykolsäure auf die Geschwindigkeit der Reaktion von Aceton mit Jod in wäßr. Lösung: DAWSON, HALL, KEY, *Soc.* **1928**, 2848; auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Äthylacetat in Gegenwart von Natriumchlorid: DAW., LOWSON, *Soc.* **1929**, 1223. Ammonium- und Kaliumglykolat beschleunigen die Oxydation von Buttersäure mit Wasserstoffperoxyd (WITZEMANN, *Am. Soc.* **49**, 990). Natriumglykolat beschleunigt im Gemisch mit Mangan(II)-acetat die Autoxydation von Hydrochinon (WIE., F., *B.* **59**, 1188).

Chemisches Verhalten.

Bei der Elektrolyse einer mit Eisen(II)-sulfat versetzten ammoniakalischen Ammoniumglykolat-Lösung mit Diaphragma an einer Eisenkathode entsteht Bernsteinsäure (SONTAG, *Z. El. Ch.* **30**, 339). — Glykolsäure wird in alkal. Lösung durch Luftsauerstoff nicht oxydiert (ABBOTT, zit. bei POWER, UPSON, *Am. Soc.* **48**, 201). Gibt bei mehrtägiger Einw. von Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung bei 0° (nicht isolierte) Glykolpersäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: HATCHER, HOLDEN, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 242; *C.* **1928** I, 1929. Ist in wäßr. Lösung bei 25° gegen Wasserstoffperoxyd ziemlich beständig; Kaliumglykolat wird schneller oxydiert, wobei Glyoxylsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd entstehen (HA., HO., *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 407; *C.* **1927** II, 2051). Über die Bildung von Formaldehyd bei der Oxydation von Glykolsäure mit Wasserstoffperoxyd in siedender wäßriger Lösung, besonders auch in Gegenwart von Bleicarbonat, vgl. WIELAND, *A.* **436**, 252, 255. Nach GOLDSCHMIDT, ASKENASY, PIERROS (*B.* **61**, 225, 228) sind Glyoxylsäure und Oxalsäure die einzigen Reaktionsprodukte bei der Oxydation von Glykolsäure mit Wasserstoffperoxyd

in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat; in Gegenwart von Eisen(III)-sulfat bilden sich dagegen in langsamer Reaktion fast ausschließlich Ameisensäure und Kohlendioxyd (vgl. dazu auch SPOEHR, *Am.* **43** [1910], 253). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 102—148°: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 559; *C.* **1927** I, 1902; in Gegenwart von Eisen(II)- und Eisen(III)-ammoniumsulfat bei verschiedenen Temperaturen: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 14. Spaltet beim Behandeln mit Äthylperoxyd-Lösung im Luftstrom bei Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur Kohlendioxyd ab (v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **149**, 189). Verlauf der Oxydation durch Permanganat in Gegenwart von Schwefelsäure: HATCHER, WEST, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 272; *C.* **1928** I, 1929. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 1242).

Bei der Reduktion einer stark alkalischen Lösung von Natriumglykolat mit Zinkstaub auf dem Wasserbad erhält man Natriumsuccinat (SONTAG, *Z. El. Ch.* **30**, 343). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Natriumglykolat mit Wasserstoff bei 85 Atm. Anfangsdruck in Gegenwart von Nickeloxyd und Tonerde auf 220—230° entstehen Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure und andere Produkte (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **60**, 1972; Ж. **59**, 1078). Beim Erhitzen von Silberglykolat mit Jod in Benzol wird Formaldehyd abgespalten (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 70). Glykolsäure wird bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen mit alkal. Kaliumquecksilberjodid-Lösung auf dem Wasserbad nur wenig angegriffen (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1687). Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol Thionylchlorid auf dem Wasserbad Chloracetylglykoloylchlorid (S. 173) und Glykoloylchlorid-O-sulfinsäurechlorid (S. 173) (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1173). Chloracetyl-glykoloylchlorid entsteht auch bei aufeinanderfolgendem Behandeln von Glykolsäure mit Chloracetylchlorid und Thionylchlorid (BL., M.). Überführung von Glykolsäure in gerbend wirkende Kondensationsprodukte durch Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure: Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D. R. P. 386012, 386930; *C.* **1924** I, 1730; *Frdl.* **14**, 593, 594. Gleichgewicht bei der Veresterung mit Alkohol im Rohr bei 100°: WILLIAMS, GABRIEL, ANDREWS, *Am. Soc.* **50**, 1270. Geschwindigkeit der Veresterung in absol. Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff, Trichloressigsäure, α.α.β-Trichlor-buttersäure und Pikrinsäure bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **94**, 249. Bei tropfenweiser Zugabe von konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von Glykolsäure in Aceton bei —5° entsteht 2.2-Dimethyl-1.3-dioxolon-(4) (Formel I, Syst. Nr. 2738) (WILLSTÄTTER, KÖNIGSBERGER, *B.* **56**, 2108). Glykolsäure liefert beim Erhitzen mit Glyoxal auf 120—140° Bis-[1.3-Dioxolon-(4)-yl-(2)] (Formel II, Syst. Nr. 3012) (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **59**, 854).

I. $\begin{array}{l} OC\cdot O \\ H_2C\cdot O \end{array} \rangle C(CH_3)_2$ II. $\begin{array}{l} OC—O \\ H_2C—O \end{array} \rangle CH\cdot CH \langle \begin{array}{l} O—CO \\ O—CH_2 \end{array}$

Biochemisches und physiologisches Verhalten; Analytisches.

Fettbildung aus Natriumglykolat durch Hefe bei ausreichender Lüftung: SMEDLEY-MACLEAN, HOFFERT, *Biochem. J.* **20**, 346. Das Ammoniumsalz liefert bei der Einw. von Aspergillus niger in saurer Lösung Oxalsäure; das Calciumsalz gibt Glyoxylsäure (WALKER, SUBRAMANIAM, CHALLENGER, *Soc.* **1927**, 3053). Glykolat wird durch Bact. coli sehr langsam vergoren (COOK, STEPHENSON, *Biochem. J.* **22**, 1375; vgl. dazu DE GRAAFF, LE FÈVRE, *Bio. Z.* **155**, 318). Reduktion von Methylenblau durch Glykolsäure in Gegenwart von frischem Bact. coli: QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 525, 530; QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **22**, 695. Glykolsäure wirkt in Gegenwart von mit Toluol behandelten Colibakterien bei p_H 7,4 nicht reduzierend auf Methylenblau und hemmt die unter gleichen Bedingungen erfolgende Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure (QU., WOOL., *Biochem. J.* **22**, 692, 695). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 932.

Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 354. Glykolsäure gibt beim Erwärmen mit Carbazol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung (DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 79). Zur quantitativen Bestimmung wird Glykolsäure mit Permanganat zuerst in schwefelsaurer, dann in alkalischer Lösung erhitzt, die zur Entfärbung verwendete überschüssige Oxalsäure wird mit Permanganat-Lösung zurücktitriert (WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 13)

Salze der Glykolsäure (Glykolate).

$C_2H_4O_3 + NH_2\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 77—78° (OESPER, BALLARD, *Am. Soc.* **47**, 2426). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — $NaC_2H_3O_3$. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: LEY, HÜNECKE, *B.* **59**, 516. — $KC_2H_3O_3 + 0{,}5H_2O$. F: 105—116°; das Krystallwasser wird bei 100° noch nicht abgegeben (OHLE, NEUSCHELLER, *B.* **62**, 1658). — $Na_2[Cu(C_2H_2O_3)_2] + 2{,}5CH_3\cdot OH$. Hellblaue Krystalle. Gibt bei 110° das Krystall-Lösungsmittel ab; zersetzt sich oberhalb 110° (WARK, *Soc.* **1927**

1757). Wird durch Wasser hydrolysiert. Wasserstoffionenkonzentration wäßr. Lösungen: W. — $K_2[Cu(C_2H_2O_3)_2]$. Zur Konstitution vgl. WARK, *Soc.* **125**, 2007. — $(NH_4)_4H_2[Be_5(C_2H_2O_3)_8] + 3H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (ROSENHEIM, LEHMANN, *A.* **440**, 163). — $Na_2Be_3(C_2H_2O_3)_4 + 4,5H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (R., L.). — $K_2Be_3(C_2H_2O_3)_4 + 8,5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (R., L.). — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Wird bei 110° wasserfrei (JENSEN, UPSON, *Am. Soc.* **47**, 3022). Acidität von wäßr. Calciumglykolat-Lösungen bei Zusatz von verd. Salzsäure: KLINKE, *Helv.* **10**, 636. — Basisches Wismutsalz. Amorph. Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig, löslich in Alkalien; ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren zersetzt (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 4; *C.* **1927** II, 1729). Wirkung auf Mäusespirochäten: B., Mitarb. — $UO_2(C_2H_3O_3)_2$. Vgl. a. COURTOIS, *Bl.* [4] **33**, 1780.

Eisenglykolate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59: Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 530, 855. — $Fe(C_2H_3O_3)_2$ (bei 95°). Grauweißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (GOLDSCHMIDT, ASKENASY, PIERROS, *B.* **61**, 233). Ist nur in völlig trocknem Zustand ziemlich beständig gegen Sauerstoff. — Eisen(III)-glykolat. Colorimetrische Untersuchung in Lösungen verschiedener Acidität: FRANKE, *A.* **475**, 41. — $[Fe_3(C_2H_3O_3)_6(OH)_2]ClO_4 + NaClO_4 + 4H_2O$. Braunrote Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (WEINLAND, LOEBICH, *Z. anorg. Ch.* **151**, 285).

Salze der Glykolsäure-borsäure: $NH_4B(C_2H_2O_3)_2$. Krystallisiert aus der konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol Borsäure, 2 Mol Glykolsäure und $^1/_2$ Mol Ammoniumcarbonat in Prismen aus (ROSENHEIM, VERMEHREN, *B.* **57**, 1340). — $KB(C_2H_2O_3)_2$. Prismen (R., V.). — Calciumsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln (R., V.). — Die Alkalisalze werden leicht hydrolytisch gespalten, durch doppelte Umsetzung konnten daraus keine Schwermetallsalze erhalten werden (R., V.).

Funktionelle Derivate der Glykolsäure.

Methoxyessigsäure, O-Methyl-glykolsäure $C_3H_6O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 232; E I 89). *B.* Das Silbersalz entsteht beim Erwärmen von 6-Methyl-galaktose mit Silberoxyd in Wasser auf dem Wasserbad (FREUDENBERG, SMEYKAL, *B.* **59**, 105). — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit ω-Brom-acetoveratron in alkoh. Lösung unter Zusatz geringer Mengen Natriumjodid ω-[Methoxy-acetoxy]-acetoveratron.

Äthoxyessigsäure, O-Äthyl-glykolsäure $C_4H_8O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 233; E I 89). *B.* Durch Einleiten von Ozon in eine Lösung von α.ω-Diäthoxy-β.δ-hexadien in Chloroform und Zersetzung des Ozonidgemisches mit warmem Wasser (FARMER, Mitarb., *Soc.* **1927**, 2952). Bei der Oxydation von Äthoxyacetaldehyd mit Silbernitrat und Barytwasser (F., Mitarb.). Zur Darstellung von Äthoxyessigsäure aus Chloressigsäure und Natriumäthylat-Lösung vgl. noch FUSON, WOJCIK, *Org. Synth.* **13** [1933], 42. Beim Behandeln von Äthoxyessigsäureamid mit Stickoxyden bei 90° (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **121**, 1580 Anm.). — D^{11}: 1,107 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 10). Viscosität bei 20°: V., W. — Das Kaliumsalz liefert bei der Elektrolyse Alkohol, Formaldehyd und Formaldehyddiäthylacetal (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45**, 31; *C.* **1925** II, 1595).

Propyloxyessigsäure, O-Propyl-glykolsäure $C_5H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 233; E I 90). *B.* Bei allmählicher Einw. von Chloressigsäure auf siedende Natriumpropylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1355). — Kp_{10}: 108°.

Butyloxyessigsäure, O-Butyl-glykolsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 91). *B.* Bei Einw. von chloressigsaurem Natrium auf siedende Natriumbutylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{10}: 115—116°.

n-Amyloxyessigsäure, O-n-Amyl-glykolsäure $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium auf Natrium-n-amylat-Lösung unterhalb 130° Badtemperatur (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{12}: 134°.

n-Hexyloxyessigsäure, O-n-Hexyl-glykolsäure $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium auf Natrium-n-hexylat-Lösung unterhalb 130° Badtemperatur (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{10}: 143—144°.

n-Heptyloxyessigsäure, O-n-Heptyl-glykolsäure $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von chloressigsaurem Natrium mit Natrium-n-heptylat-Lösung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — F: 7,5—8,5°. Kp_{10}: 156°.

n-Octyloxyessigsäure, O-n-Octyl-glykolsäure $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von chloressigsaurem Natrium auf Natrium-n-octylat-Lösung unterhalb 130° (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1357). Beim Kochen des Nitrils (S. 174) mit konz. Salzsäure (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 539). — F: 12,5—13,5° (R., H., P.), 17° (S.). Kp_{10}: 166° (R., H., P.); Kp_7: 155—156° (S.). D^{18}: 0,9627 (S.). n_D^{18}: 1,4433 (S.). — Schmeckt

stechend (S.). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt mit Silbernitrat, Bariumchlorid oder Kupfersulfat Niederschläge (S.).

[β-Oxy-äthoxy]-essigsäure, O-[β-Oxy-äthyl]-glykolsäure, „Glykoloxyessigsäure" $C_4H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen der Mononatriumverbindung des Äthylenglykols mit Chloressigsäure in Äthylenglykol-Lösung auf dem Wasserbad (HOLLO, *B.* **61**, 902). — Geht bei der Destillation in das Lacton (Syst. Nr. 2738) über. — Natriumsalz. Schwer löslich in Aceton.

Acetoxyessigsäure, Acetylglykolsäure $C_4H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 233; E I 90). Geschwindigkeit der Hydrolyse der Säure, des Natrium- und des Bariumsalzes in wäßr. Lösung in Abwesenheit und in Gegenwart von Kupfersulfat: HOLMBERG, *B.* **60**, 2187.

Stearoyloxyessigsäure, Stearoylglykolsäure $C_{20}H_{38}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus den Kaliumsalzen der Stearinsäure und der Chloressigsäure bei 110° (GRÜN, WITTKA, *B.* **54**, 286, 287). Bei der Oxydation von α-Monostearin (E II **2**, 354) mit Permanganat in Eisessig bei 30° (G., W.). — Nadeln (aus Aceton). F: 89°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, leicht in Chloroform, schwerer in Petroläther und Aceton. — Beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure findet neben der Esterbildung auch Umesterung zu Stearinsäure-äthylester statt.

Verbindung mit Stearinsäure $C_{20}H_{38}O_4 + C_{18}H_{36}O_2$. Blättchen. F: 76° (GRÜN, WITTKA, *B.* **54**, 287). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in Petroläther und Aceton; läßt sich aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisieren.

Schwefelsäure-mono-carboxymethylester, Carboxymethyl-schwefelsäure, „Glykolsäureschwefelsäure" $C_2H_4O_6S = HO\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glykolsäure und Chlorsulfonsäure in Pyridin (OHLE, NEUSCHELLER, *B.* **62**, 1656, 1657). Bei Oxydation von β-Diacetonfructose-schwefelsäure mit Permanganat in wäßriger neutraler Lösung bei 100°, neben 3-Oxy-4-sulfooxy-2.3-isopropylidendioxy-butan-dicarbonsäure-(1.1) (Syst. Nr. 321) (O., N.). — $K_2C_2H_2O_6S$ (aus Wasser + Methanol). Färbt sich von ca. 250° an dunkel, schmilzt nicht bis 300°.

Glykolsäuremethylester, Methylglykolat $C_3H_6O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 236; E I 91). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Glykoloylchlorid-O-sulfinsäurechlorid (S. 173) mit Methanol (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1173). — Kp_{21}: 63° (BL., M.). Kinetik der Verseifung durch wäßrig-methylalkoholische Salzsäure: PALOMAA, LEIMU, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 10, S. 8; *C.* **1927** II, 1814.

Methoxyessigsäure-methylester, O-Methyl-glykolsäure-methylester $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 236; E I 91). Kp_{754}: 129° (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **127**, 168 Anm.). Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 18°: RENQVIST, *Skand. Arch. Physiol.* **40** [1920], 123. — Kondensiert sich unter dem Einfluß von Natrium zu α.γ-Dimethoxy-acetessigsäure-methylester (PR., RO.).

Butyloxyessigsäure-methylester, O-Butyl-glykolsäure-methylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 91). Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 18°: RENQVIST, *Skand. Arch. Physiol.* **40** [1920], 123.

Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-monomethylester, Diglykolsäure-monomethylester, „Diglykolmethylidsäure" $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diglykolsäureanhydrid (Syst. Nr. 2759) und Methanol (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 676). — Schwer bewegliche Flüssigkeit. Erstarrt in Kältemischung krystallin. Kp_{12}: 173—174°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-dimethylester, Diglykolsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_5 = O(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 236). *B.* Aus Diglykolsäureanhydrid (Syst. Nr. 2759) beim Lösen in überschüssigem Methanol und Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 676). — F: 36° (A., J.; PALOMAA, LEIMU, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 10, S. 6; *C.* **1927** II, 1814. Kp_{13}: 130° (A., J.). — Kinetik der Verseifung durch wäßrig-methylalkoholische Salzsäure: P., L.

Glykolsäureäthylester, Äthylglykolat $C_4H_8O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 236; E I 91). *B.* Zur Bildung aus Chloressigsäure vgl. A. WACKER, D. R. P. 463139; *C.* **1929** I, 1046; *Frdl.* **16**, 259. Beim Leiten eines Gemisches aus Oxalsäurediäthylester-Dampf und Wasserstoff über einen Kupferkatalysator bei 210—220° (I. G. Farbenind., D. R. P. 459603; *C.* **1928** II, 1717; *Frdl.* **16**, 677). Gleichgewicht bei der Bildung aus Glykolsäure und Alkohol im Rohr bei 100°: WILLIAMS, GABRIEL, ANDREWS, *Am. Soc.* **50**, 1270. — Ultraviolett-

Absorptionsspektrum in Wasser und Alkohol: LEY, HÜNECKE, *B.* **59**, 516. Elektrische Leitfähigkeit einer 1%igen wäßrigen Lösung: HOLWERDA, *Bio. Z.* **128**, 469. Einfluß auf die Leitfähigkeit wäßr. Lösungen von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure: H. — Gibt bei längerem Durchleiten von Luft in der Wärme und am Licht (SIMON, *C. r.* **175**, 491) oder beim Überleiten im Gemisch mit Luft unter 1,5—2 Atm. Druck über Silber- oder Kupfervanadat bei 200—250° (C. H. BOEHRINGER & Sohn, D. R. P. 447838; *C.* **1927** II, 1897; *Frdl.* **15**, 382) Glyoxylsäure-äthylester. Kinetik der Verseifung von Glykolsäure-äthylester durch wäßrig-alkoholische Salzsäure: PALOMAA, LEIMU, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 10, S. 9; *C.* **1927** II, 1814. — Wachstumshemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 130; *C.* **1925** I, 2699.

Glykolsäure-[β-chlor-äthylester] $C_4H_7O_3Cl = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Kp: 156° bis 160° (ABDERHALDEN, PAFFRATH, SICKEL, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 250; *C.* **1925** II, 934).

Methoxyessigsäure-äthylester, O-Methyl-glykolsäure-äthylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 236; E I 91). Kp: 131° (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **127**, 168). — Kondensiert sich unter dem Einfluß von Natrium zu α.γ-Dimethoxy-acetessigsäure-äthylester.

Äthoxyessigsäure-äthylester, O-Äthyl-glykolsäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 236; E I 91). Darstellung aus Chloressigsäure und Natriumäthylat-Lösung: SCHEIBLER, MARHENKEL, NIKOLIĆ, *A.* **458**, 36; durch Veresterung von O-Äthylglykolsäure mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff: FUSON, WOJCIK, *Org. Synth.* **13** [1933], 43. — Kp: 158° (SCH., M., N.); Kp_{34}: 71—72° (DANILOW, VENUS-DANILOWA, *B.* **59**, 1035; Ж. **57**, 431); Kp_{18}: 60,5—61° (V.-D., *B.* **61**, 1956; Ж. **61**, 56). — Liefert mit Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther unter Eiskühlung viel [Äthoxymethyl]-dicyclohexyl-carbinol und geringe Mengen Cyclohexylessigsäureäthylester, [Äthoxy-methyl]-cyclohexylcarbinol und Dicyclohexyl (V.-D.). Reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid und p-Tolyl-magnesiumbromid (D., V.-D.).

Propyloxyessigsäure-äthylester, O-Propyl-glykolsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 237; E I 91). Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 18°: RENQVIST, *Skand. Arch. Physiol.* **40** [1920], 123.

Acetoxyessigsäure-äthylester, Acetylglykolsäure-äthylester $C_6H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 237). Über Verwendung als technisches Lösungsmittel vgl. TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 150; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 177; E. GROSS in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 216.

Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, Diglykolsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_5 = O(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 238; E I 92). Kinetik der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Salzsäure: PALOMAA, LEIMU, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 10, S. 7; *C.* **1927** II, 1814. Gibt bei der Einw. von 4 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther Bis-[β-oxy-isobutyl]-äther (E II 1, 547); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (GODCHOT, *C. r.* **184**, 820).

Glykolsäurepropylester, Propylglykolat $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 239). *B.* Aus Glykolsäure und Propylalkohol (SMITH, OLSSON, *Ph. Ch.* **118**, 101). — Kp_{760}: 170—171°; Kp_{20}: 43°; D_4^{16}: 1,0631; n_D^{18}: 1,4231 (SM., O.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 20°: SM., O.; zwischen 0,2° und 20°: O., *Ph. Ch.* **118**, 109.

Glykolsäureisopropylester, Isopropylglykolat $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glykolsäure und Isopropylalkohol (SMITH, OLSSON, *Ph. Ch.* **118**, 101). — Kp_{760}: 164°; D_4^{18}: 1,0433; n_D^{18}: 1,4153 (SM., O.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 20°: SM., O.; zwischen 0,2° und 20°: O., *Ph. Ch.* **118**, 109.

Glykolsäurebutylester, Butylglykolat $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Glykolsäure und Butylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (A. WACKER, D. R. P. 463139; *C.* **1929** I, 1046; *Frdl.* **16**, 259). — Verwendung als technisches Lösungsmittel („GB-Ester"): TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 150, 229; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 177.

Glykolsäure-sek.-butylester, sek.-Butyl-glykolat $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp: 174—175° (korr.) (OLSSON, *Ph. Ch.* **133**, 235). D_4^{18}: 1,0175. n_D^{18}: 1,4138. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 20°: O.

Glykolsäureisobutylester, Isobutylglykolat $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 182,5—183,0° (korr.) (OLSSON, *Ph. Ch.* **133**, 235). D_4^{18}: 1,0271. n_D^{18}: 1,4171. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 20°: O.

n-Octyloxyessigsäure-isobutylester, O-n-Octyl-glykolsäure-isobutylester $C_{14}H_{28}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril beim Kochen mit in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigtem Isobutylalkohol (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 540). — Kp_5: 140°; n_D^{19}: 1,4312.

Methoxyessigsäure-[l-octyl-(2)-ester], O-Methyl-glykolsäure-[l-octyl-(2)-ester] $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxyessigsäurechlorid und linksdrehendem Octanol-(2) (E II 1, 451) in Gegenwart von Pyridin (RULE, MITCHELL, *Soc.* **1926**, 3206). — Kp_{15}: 120°. $D_4^{20,4}$: 0,9721; $D_4^{40,7}$: 0,9568; $D_4^{57,6}$: 0,9435; $D_4^{80,9}$: 0,9253. α_D der unverdünnten Substanz zwischen 20,9° (+3,90°) und 93,7° (+2,70°) für l = 1 dm: R., M. Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 20,9° und 93,7° und der Lösungen in organischen Lösungsmitteln bei 20° für λ = 589,3, 578,0, 546,1 und 435,8 mμ: R., M.

Acetoxyessigsäure-anhydrid, Acetylglykolsäure-anhydrid $C_8H_{10}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Kochen von Acetanhydrid mit Bleitetraacetat (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1378). — Öl. Kp_{20}: 178—180°. Löslich in kaltem Wasser unter Hydrolyse zu Acetylglykolsäure.

Äthoxyacetylchlorid, O-Äthyl-glykoloylchlorid $C_4H_7O_2Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ (H 240; E I 92). Zur Bildung aus O-Äthyl-glykolsäure und Phosphortrichlorid nach HENRY (*B.* **2** [1869], 276) vgl. PRATT, ROBINSON, *Soc.* **123**, 752 Anm. — Kp: 127°.

Propyloxyacetylchlorid, O-Propyl-glykoloylchlorid $C_5H_9O_2Cl = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Propyloxyessigsäure (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1355). — Kp_{101}: 87—88°.

Butyloxy-acetylchlorid, O-Butyl-glykoloylchlorid $C_6H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{108}: 108—110°.

n-Amyloxy-acetylchlorid, O-n-Amyl-glykoloylchlorid $C_7H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{64}: 103°.

n-Hexyloxy-acetylchlorid, O-n-Hexyl-glykoloylchlorid $C_8H_{15}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{22}: 106—108°.

n-Heptyloxy-acetylchlorid, O-n-Heptyl-glykoloylchlorid $C_9H_{17}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1356). — Kp_{16}: 116°.

n-Octyloxy-acetylchlorid, O-n-Octyl-glykoloylchlorid $C_{10}H_{19}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (RULE, HAY, PAUL, *Soc.* **1928**, 1357). — Kp_{12}: 125—126°.

Acetoxyacetylchlorid, Acetylglykoloylchlorid $C_4H_5O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$ (H 240). Zur Bildung nach ANSCHÜTZ, BERTRAM (*B.* **36** [1903], 467) vgl. H. P. KAUFMANN, W. KAUFMANN, *B.* **55**, 287.

Chloracetoxy-acetylchlorid, Chloracetyl-glykoloylchlorid $C_4H_4O_3Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Neben Glykoloylchlorid-O-sulfinsäurechlorid (s. u.) beim Erwärmen von Glykolsäure mit 2 Mol Thionylchlorid auf dem Wasserbad (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1173). Beim Behandeln von Glykolsäure mit Chloracetylchlorid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Thionylchlorid (BL., M.). — Kp_{17}: 99—101°.

Dimethyläther-α.α′-dicarbonsäure-methylester-chlorid, „Diglykolmethylidsäurechlorid" $C_5H_7O_4Cl = ClOC \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diglykolsäure-monomethylester und siedendem Thionylchlorid (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 677). — Leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 114—115°; Kp_{12}: 107—108°.

Chlorsulfinyloxy-acetylchlorid, Glykoloylchlorid-O-sulfinsäurechlorid $C_2H_2O_3SCl_2 = ClOS \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Neben Chloracetyl-glykoloylchlorid (s. o.) beim Erwärmen von Glykolsäure mit 2 Mol Thionylchlorid auf dem Wasserbad (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1173). — Kp_{16}: 78—82°. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° in Chloracetylchlorid und Schwefeldioxyd. Gibt mit Wasser Glykolsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, mit Methanol Glykolsäuremethylester, Methylchlorid, Salzsäure und Schwefeldioxyd. Liefert mit Anilin in absol. Äther den Schwefligsäureester des Glykolsäureanilids $(C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)_2SO$ (Syst. Nr. 1646).

Oxyacetamid, Glykolsäureamid $C_2H_5O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 240; E I 92). Krystalle (aus Essigester). F: 120° (SCHMUCK, *Bio. Z.* **147**, 196). — Bleibt beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf 120—150° größtenteils unverändert; beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf 200° bildet sich neben geringen Mengen Glykoloylaminoessigsäure-amid eine amorphe, in Alkohol unlösliche Verbindung $(C_4H_6O_3N_2)_x$.

Methoxyacetamid, O-Methyl-glykolsäure-amid $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 241; E I 92). Gibt bei der Einw. von Brom in Natriumäthylat-Lösung Methoxymethylurethan (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* **53/54**, 981).

Äthoxyacetamid, O-Äthyl-glykolsäure-amid $C_4H_9O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 241; E I 93). Gibt bei der Einw. von Brom in Natriumäthylat-Lösung Äthoxymethylurethan; reagiert analog mit Brom und Natriummethylat-Lösung (BLAISE, MILIOTIS, *C. r.* **183**, 219). Zur Einw. von Brom und Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* **18** [1885], 2736) vgl. KARRER, WIDMER, RISO, *Helv.* **8**, 196.

N-Äthoxymethyl-N'-äthoxyacetyl-harnstoff $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 241). Wurde nach den Angaben von A. W. HOFMANN (*B.* **18** [1885], 2736) nicht wieder erhalten (KARRER, WIDMER, RISO, *Helv.* **8**, 196).

Oxyacetiminoäthyläther, Glykolsäure-iminoäthyläther $C_4H_9O_2N = HO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Glykolsäurenitril in Alkohol + Äther; man erhält den freien Iminoäther durch Eintragen des Hydrochlorids in eine in Äther emulgierte 30%ige Lösung von 2 Mol Kaliumcarbonat (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2398, 2399). — Etwas hygroskopische Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 38—39°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform. — Ist im Vakuum einige Zeit beständig. Liefert bei längerem Erhitzen auf 80—100° dimolekulares Glykolsäureiminohydrin (s. u.). Die äther. Lösung liefert bei längerem Schütteln mit einer sehr konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid Glykolhydroximsäure-äthylester (S. 175). — $C_4H_9O_2N + HCl$.

Dimeres Glykolsäureiminohydrin $C_4H_{10}O_4N_2$ (H 240). *B.* Aus Oxyacetiminoäthyläther durch längeres Erhitzen auf 80—100° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2399).

Oxyacetonitril, Glykolsäurenitril, Formaldehydcyanhydrin $C_2H_3ON = HO\cdot CH_2\cdot CN$ (H 242; E I 93). Zur Bildung aus Blausäure und Formaldehyd (H **3**, 242) vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2398. Zur Bildung aus Formaldehyd und Kaliumcyanid nach POLSTORFF, MEYER (*B.* **45** [1912], 1911) vgl. SLATER, STEPHEN, *Soc.* **117**, 312, 315, 317. — Kp_{14}: 102° (SL., ST.). — Liefert beim Behandeln mit Resorcin in absol. Alkohol in Gegenwart von wenig Zinkchlorid im Chlorwasserstoff-Strom und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser 6-Oxy-cumaranon-(3) (Syst. Nr. 2402); durch analoge Umsetzungen erhält man mit Phloroglucin 4.6-Dioxy-cumaranon-(3) (Syst. Nr. 2419), mit Resorcinmonomethyläther 6-Methoxy-cumaranon-(3), mit Resorcindimethyläther dagegen ω-Oxy-2.4-dimethoxy-acetophenon (SL., ST.).

Methoxyacetonitril, O-Methyl-glykolsäure-nitril $C_3H_5ON = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$ (H 242; E I 93). Darstellung aus Alkalicyanid, Formaldehyd und Dimethylsulfat in wäßr. Lösung nach POLSTORFF, MEYER (*B.* **45** [1912], 1911): SLATER, STEPHEN, *Soc.* **117**, 312; MALKIN, ROBINSON, *Soc.* **127**, 372; SCARROW, ALLEN, *Org. Synth.* **13** [1933], 56. — Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von Methoxyacetonitril und Resorcin erhält man salzsaures ω-Methoxy-resacetophenon-imid (Syst. Nr. 798); Methoxyacetonitril reagiert analog mit Resorcin-monomethyläther, Resorcin-dimethyläther und Phloroglucin (SL., ST.). Gibt mit γ-Methoxy-propylmagnesiumjodid in Äther bei Gegenwart einer Spur Jod unter Kühlung 1.5-Dimethoxy-pentanon-(2) (PAUL, *Bl.* [4] **45**, 152).

n-Octyloxyacetonitril, O-n-Octyl-glykolsäurenitril $C_{10}H_{19}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Chlormethyl-n-octyl-äther mit überschüssigem Silbercyanid (SABETAY, *Bl.* [4] **45**, 539). — Bewegliche Flüssigkeit. Riecht unangenehm nitrilartig. Kp_5: 106°; D^{17}: 0,8767. n_D^{17}: 1,4308.

O-Carbomethoxy-glykolsäure-nitril, Methyl-cyanmethyl-carbonat, Cyandimethylcarbonat $C_4H_5O_3N = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf Glykolsäurenitril in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol unter Kühlung mit Kältemischung (SONN, FALKENHEIM, *B.* **55**, 2983) oder besser auf Formaldehyd und Kaliumcyanid in kaltem Wasser (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **123**, 755 Anm.). — Kp_{46}: 116—118° (S., F.); Kp_{12}: 96—97° (P., R.).

O-Carbäthoxy-glykolsäurenitril, Äthyl-cyanmethyl-carbonat $C_5H_7O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Glykolsäurenitril in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol unter Kühlung mit Kältemischung (SONN, FALKENHEIM, *B.* **55**, 2982). — Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Kp_{50}: 127°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe.

Oxyacethydroxamsäure, Glykolhydroxamsäure $C_2H_5O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form (H 243). *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Glykolsäureäthylester in Alkohol (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°.

Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Essigester, Benzol und Ligroin.

O-Acetyl-N-glykoloyl-hydroxylamin, Oxyacethydroxamsäure-acetat $C_4H_7O_4N = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Oxyacethydroxamsäure mit einem geringen Überschuß von Acetanhydrid (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2524). — Nadeln (aus Benzol). F: 64,5°. Löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Essigester und Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin. — $KC_4H_6O_4N$. Niederschlag (aus Methanol + Äther). — $AgC_4H_6O_4N$.

Methoxyacethydroxamsäure $C_3H_7O_3N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Methoxyessigsäuremethylester in Alkohol (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2525). — Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 85,5°. Löslich in Aceton, Chloroform und Wasser, schwer löslich in Äther.

O-Acetyl-N-methoxyacetyl-hydroxylamin, Methoxyacethydroxamsäure-acetat $C_5H_9O_4N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Methoxyacethydroxamsäure mit Acetanhydrid (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2526). — Krystalle (aus Benzol). F: 82°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther und Ligroin. — $KC_5H_8O_4N$. Verpufft bei 100° unter Bildung von Methoxymethylisocyanat und Kaliumacetat. — $AgC_5H_8O_4N$.

Äthoxyacethydroxamsäure $C_4H_9O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Äthoxyessigsäure-äthylester in Alkohol oder auf Äthoxyacetylchlorid in Benzol (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2527). — Krystalle (aus Methanol oder Benzol). F: 74—76°. Zerfließt an der Luft allmählich. Löslich in Aceton und Wasser, schwer löslich in Äther, warmem Benzol und warmem Essigester.

O-Acetyl-N-äthoxyacetyl-hydroxylamin, Äthoxyacethydroxamsäure-acetat $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Äthoxyacethydroxamsäure mit Acetanhydrid (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2528). — Nadeln (aus Benzol). F: 84°. Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. — $KC_6H_{10}O_4N$.

Oxyacethydroximsäure-äthylester, Glykolhydroximsäure-äthylester $C_4H_9O_3N = HO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch längeres Schütteln von Oxyacetiminoäthyläther in Äther mit einer sehr konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2399). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 57° bis 58°. Leicht löslich in Alkoholen, Aceton, Essigester und Chloroform, schwer in kaltem Xylol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

Oxyacetnitrolsäure, Oxyäthylnitrolsäure $C_2H_4O_4N_2 = HO\cdot CH_2\cdot C(NO_2):N\cdot OH$. *B.* Aus dem Natriumsalz des β-Nitro-äthylalkohols und Natriumnitrit in verd. Kalilauge beim allmählichen Ansäuern mit 5n-Schwefelsäure zwischen —10° und 0°; entsteht analog aus 2-Nitro-propandiol-(1.3) (EARL, Mitarb., *Soc.* **1928**, 2702). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 76—77° (korr.; Zers.). Löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Dimethyläther-α.α'-dicarbonsäure-monohydrazid, Diglykolsäure-monohydrazid $C_4H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht aus Diglykolsäure-anhydrid und Hydrazin in Chloroform (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 675). — Nadeln (aus Wasser). F: 113—114°. — Hydrazinsalz. Hygroskopische Krystallmasse. Unlöslich in Chloroform. — $AgC_4H_7O_4N_2$. Blättchen. Wird in feuchtem Zustand an der Luft rasch dunkel.

Glykolsäureazid $C_2H_3O_2N_3 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$ (H 244; E I 94). Zur Einw. von Alkohol vgl. noch JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2520.

Schwefelanaloga der Glykolsäure.

Mercaptoessigsäure, Thioglykolsäure $C_2H_4O_2S = HS\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 244; E I 95). *B.* Aus Dithiodiglykolsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **172**, 379), beim Schütteln mit Alanin oder Phenylalanin in 1%iger Lösung in Gegenwart von aktiver Kohle unter Stickstoff bei 38° (WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 205) oder bei der elektrolytischen Reduktion an einer Blei-Kathode in 2n-Schwefelsäure (L., *B.* **61**, 1440, 1442; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 149; *C.* **1928** II, 234). Aus dem Natriumsalz der Dithiodiglykolsäure beim Schütteln mit Eisenpulver in Stickstoffatmosphäre bei 37,5° (W., FRANKE, *A.* **469**, 305). Zur Bildung aus Rhodanin (Syst. Nr. 4298) vgl. a. ANDREASCH, *M.* **49**, 124.

Physikalische Eigenschaften. E: —16,5°; Kp_{20}: 120°; Kp_{17}: 110°; Kp_{14}: 104—105°; Kp_6: 98° (HAMMETT, *Protopl.* **7** [1929], 298). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 346,3 kcal/Mol (ROTH, MÜLLER in *Landolt-Börnst.* E III, 2921). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **172**, 379. Elektrolytische Dissoziations-

konstanten (bezogen auf Aktivitäten): k_1 bei 25°: $2{,}1 \times 10^{-4}$ (ermittelt aus Leitfähigkeitsmessungen); k_2 bei ca. 20°: $2{,}1 \times 10^{-11}$ (colorimetrisch bestimmt) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **172**, 380, 383). Dissoziationskonstanten der 1. und 2. Stufe ohne Berücksichtigung der Aktivitäten bei verschiedenen Konzentrationen bei 30°: CANNAN, KNIGHT, *Biochem. J.* **21**, 1389.

H 3, 244 Z. 4—3 v. u. streiche die Angabe: „für die zweite Stufe k_2: $3{,}3 \times 10^{-5}$ (WEGSCHEIDER, M. **23**, *624, 635)".*

Thioglykolsäure beschleunigt die Zersetzung der Jodantiseptica (z. B. Jodoform, Jodol, Nosophen = 3'.3''.5'.5''-Tetrajod-phenolphthalein) in wäßr. Suspension oder in Lösungen in Äther oder Schwefelkohlenstoff bei diffusem Licht bei 37° (CHARGAFF, *Bio. Z.* **215**, 71). Einfluß auf die Oxydation von Hypophosphit durch Wasserstoffperoxyd und Eisensalz: WIELAND, FRANKE, *A.* **475**, 12, 21. Über den katalytischen Einfluß von Thioglykolsäure s. a. weiter unten im chemischen Verhalten.

Chemisches Verhalten. Die Dehydrierung technischer Thioglykolsäure durch Methylenblau bei p_H 7,4 wird durch Kaliumcyanid gehemmt; die Dehydrierung reiner kupferfreier Thioglykolsäure wird durch Kaliumcyanid nicht gehemmt, durch Spuren von Kupfer beschleunigt (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 336, 340). Ebenso beschleunigt metallfreie Dithiodiglykolsäure (S. 179) (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1407, 1408, 1410; DIXON, TUNNICLIFFE, *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 272; *C.* **1923** III, 610) sowie oxydiertes Glutathion (D., T., *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 273) die Dehydrierung durch Methylenblau. Auch die Autoxydation von Thioglykolsäure durch Luftsauerstoff wird durch Dithiodiglykolsäure und durch oxydiertes Glutathion beschleunigt (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1413; D., T., *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 290). Über die Abhängigkeit des Einflusses von Dithiodiglykolsäure vom p_H vgl. D., T., *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 278, 292. Nach WIELAND, FRANKE (*A.* **464**, 155; vgl. a. MARK (*Bio. Z.* **154**, 46) wird die Autoxydation von Thioglykolsäure durch Sauerstoff durch Eisen(II)-sulfat und Kupfersulfat in Abhängigkeit vom p_H beschleunigt, Blausäure hemmt die Oxydation in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat oder Kupfersulfat im alkal. Gebiet. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thioglykolsäure und Milchsäure, einem p_H von 4,7 und einer Temperatur von 9° steigern die Säuren gegenseitig ihre durch Eisen(II)-sulfat beschleunigte Autoxydation; die Autoxydation von Weinsäure in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat wird schon durch geringe Mengen Thioglykolsäure beschleunigt (W., F., *A.* **464**, 205). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 45° Dithiodiglykolsäure (SMILES, MCCLELLAND, *Soc.* **121**, 88). Die Lösung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge liefert beim allmählichen Hinzufügen von Trimethylenbromid unter Kühlung S.S'-Trimethylen-bis-thioglykolsäure (S. 178) (ROTHSTEIN, *B.* **58**, 54). Reagiert analog mit Pentamethylenbromid (CHIVERS, SMILES, *Soc.* **1928**, 701). Liefert mit Arsanilsäure in verd. Natronlauge 4-Amino-phenyldithioarsinigsäure-bis-[carboxymethyl]-ester (Syst. Nr. 2320) (BARBER, *Soc.* **1929**, 1022).

Biochemisches und physiologisches Verhalten. Über die Oxydation im Organismus des Kaninchens bei peroraler und subcutaner Verabreichung vgl. HILL, LEWIS, *J. biol. Chem.* **59**, 562. Thioglykolsäure wird durch Coli-Stämme zu Schwefelwasserstoff abgebaut (YAGI, *Sci. Rep. Inst. infect. Diseases* **4**, 135; *Ber. Physiol.* **38**, 738; *C.* **1927** I, 2560). — Eine etwa 0,1 n-Lösung von Thioglykolsäure reduziert „oxydiertes" Gewebeprotein (HOPKINS, *Biochem. J.* **19**, 801, 802). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1020. Verursacht beim Kaninchen, peroral oder subcutan gegeben, Vergiftungserscheinungen (HILL, L., *J. biol. Chem.* **59**, 562). Über die Verwendung von Thioglykolsäure als Gegenmittel gegen Vergiftungen durch Natriumcyanid bei Ratten vgl. VOEGTLIN, JOHNSON, DYER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **27**, 474; *C.* **1926** II, 1658. Einfluß des Natriumsalzes auf die toxische Wirkung von Diphenylchlorarsin gegenüber Protozoen: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 303. Einfluß auf das Wachstum von Mais- und Bohnen-Keimlingen und auf die Zellteilung bei Paramaecien: HAMMETT, *Protopl.* **7** [1929], 298, 305, 306, 310.

Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid bei verschiedenem p_H: CANNAN, RICHARDSON, *Biochem. J.* **23**, 1248; vgl. LYONS, *Am. Soc.* **49**, 1916; MICHAELIS, BARRON, *J. biol. Chem.* **83**, 198.

Salze. $NaRbC_2H_2O_2S + 2H_2O = RbS \cdot CH_2 \cdot CO_2Na + 2H_2O$. Die wäßr. Lösung ist rosa und wird bei längerem Aufbewahren hellgelb (MYERS, *J. Labor. clin. Med.* **6**, 365; *C.* **1921** III, 1155). — $CuC_2H_3O_2S = CuS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 245). Schwer löslich in Wasser; zersetzt sich in feuchtem Zustand leicht an der Luft (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 365). — $NaAgC_2H_2O_2S = AgS \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$. Gelbliches amorphes Pulver. Wird bei längerem Aufbewahren graubraun (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 365). Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich in wäßr. Lösung allmählich. — $NaAuC_2H_2O_2S + H_2O = AuS \cdot CH_2 \cdot CO_2Na + H_2O$. Amorphes Pulver. Das wasserfreie Salz ist hellbraun. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 366). Ist in wäßr. Lösung beständig.

$Na_2Zn(C_2H_2O_2S)_2 + H_2O = Zn(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_2 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (MYERS, *J. Labor. clin. Med.* **6**, 372). — $Cd(C_2H_3O_2S)_2 = Cd(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 246).

Krystalle (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 367). — $Na_2Cd(C_2H_2O_2S)_2 + 4H_2O = Cd(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Wird an der Luft allmählich dunkel (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 367). — $Hg(C_2H_3O_2S)_2 = Hg(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 246). Vgl. M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 367. — $Na_2Hg(C_2H_2O_2S)_2 = Hg(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 367). Ist in Lösung sehr beständig außer im Sonnenlicht.

$Tl(C_2H_3O_2S)_3 = Tl(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_3$. Zersetzt sich leicht zu einem braunen amorphen Pulver (Myers, *J. Labor. clin. Med.* **6**, 368). — $Na_3Tl(C_2H_2O_2S)_3 = Tl(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_3$. Leicht löslich in Wasser (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 368). Ist sehr beständig. — $Ce(C_2H_3O_2S)_3 = Ce(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_3$. Amorphes Pulver (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 368). — $Na_3Ce(C_2H_2O_2S)_3 = Ce(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_3$. Krystalle (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 368). — $Na_2Pb(C_2H_2O_2S)_2 + 2H_2O = Pb(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich leicht an feuchter Luft (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 368). — Natrium-vanadin-Salze: Blaue Krystalle. Leicht löslich; ist sehr beständig (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 369). — Grau. Löslich in Wasser mit grünlicher Farbe (I. G. Farbenind., D. R. P. 453579; *Frdl.* **16**, 2552). — $Na_3As(C_2H_2O_2S)_3 + H_2O = As(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_3 + H_2O$. Krystalle (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 369). — $SbH(C_2H_2O_2S)_2$. Letale Dosis für die Ratte bei intravenöser Injektion: 5 Millimol/kg (Voegtlin, Smith, *J. Pharm. exp. Therap.* **15** [1920], 457). Abtötende Wirkung auf Trypanosoma equiperdum im Blutkreislauf der Ratte: V., S. — $NaSb(C_2H_2O_2S)_2 = NaO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot Sb\langle{}^{S \cdot CH_2}_{O \cdot CO}\rangle$. Vgl. M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 369. — $Na_5Sb(C_2H_2O_2S)_5 = Sb(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_5$. Leicht löslich in Wasser (I. G. Farbenind., D. R. P. 447352; *Frdl.* **15**, 1593). — $Ca_3Sb_2(C_2H_2O_2S)_6$. Pulver. Leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion (I. G. Farbenind., D. R. P. 447351; *Frdl.* **15**, 1592). Über weitere komplexe Antimonverbindungen s. I. G. Farbenind., D. R. P. 447351, 450738; *Frdl.* **15**, 1592, 1594).

$Na_4Mo(C_2H_2O_2S)_4 = Mo(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_4$. Stahlgraue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und anderen neutralen Lösungsmitteln mit rotbrauner Farbe (Myers, *J. Labor. clin. Med.* **6**, 370). Ist in Lösung beständig. — $Na_6W(C_2H_2O_2S)_6 + 2H_2O = W(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_6 + 2H_2O$. Grünlichgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 370). — $Na_2UO_2(C_2H_2O_2S)_2 + 4H_2O = UO_2(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_2 + 4H_2O$. Gelbgrüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 371). Ist in Lösung sehr unbeständig. — $Na_2Co(C_2H_2O_2S)_2 + 6H_2O = Co(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_2 + 6H_2O$ (H 247). Sehr leicht löslich in Wasser (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 372). Ist in Lösung wenig beständig. — $Na_2Ni(C_2H_2O_2S)_2 + 4H_2O = Ni(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_2 + 4H_2O$ (H 247). Löst sich in Wasser mit schmutziggrüner Farbe, die bei längerem Aufbewahren verschwindet (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 371). Unlöslich in absol. Alkohol. Löslich in Mineralsäuren. — $Pt(C_2H_3O_2S)_4 = Pt(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_4$. Schwer löslich in Wasser (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 372). — $Na_4Pt(C_2H_2O_2S)_4 = Pt(S \cdot CH_2 \cdot CO_2Na)_4$. Hellgelber Niederschlag. Ist sehr beständig (M., *J. Labor. clin. Med.* **6**, 372). Sehr leicht löslich in Wasser. Die verd. Lösung ist hellgelb, die konzentrierte rot.

Methylmercaptoessigsäure, S-Methyl-thioglykolsäure $C_3H_6O_2S = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von O-Methyl-N-methylmercaptoacetyl-isoharnstoff mit Salzsäure im Rohr auf 150° (Wudich, *M.* **44**, 85). Aus Natriummethylmercaptid beim Behandeln mit Chloressigsäureäthylester und Verseifen des Esters mit Barytwasser (W.). — $Ba(C_3H_5O_2S)_2$. Sehr hygroskopisches, amorphes, gelbliches Salz.

Butylmercaptoessigsäure, S-Butyl-thioglykolsäure $C_6H_{12}O_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Natriumbutylmercaptid und Natriumchloracetat in wäßr. Lösung unter Kühlung (Uyeda, Reid, *Am. Soc.* **42**, 2386). — Hellgelbes Öl. Kp_{764}: 282,2° (korr.); Kp_{10}: 140°. Ist bei —14° noch flüssig. Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. D_0^0: 1,0771; D_{20}^{20}: 1,0631. n_D^{20}: 1,4780. — $Cu(C_6H_{11}O_2S)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_6H_{11}O_2S$. Graue Krystalle. F: 137,5°. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_2S)_2 + 0,5H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Sr(C_6H_{11}O_2S)_2 + 1,5H_2O$. Tafeln. Löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_{11}O_2S)_2 + 0,5H_2O$. Biegsame Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — $Zn(C_6H_{11}O_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser. — $Cd(C_6H_{11}O_2S)_2 + H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Mn(C_6H_{11}O_2S)_2 + H_2O$. Rosa Schuppen. Löslich in Wasser. — $Co(C_6H_{11}O_2S)_2 + 2H_2O$. — $Ni(C_6H_{11}O_2S)_2 + 2H_2O$. Grünliche Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

S.S'-Äthylen-bis-thioglykolsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = [-CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$ (E I 96). *B.* Neben 1.3-Dithiolan-carbonsäure-(2) $\begin{matrix} H_2C \cdot S \\ | \\ H_2C \cdot S \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CO_2H$ bei 6-stdg. Kochen von Äthylen-bis-p-toluolthiosulfonat mit Malonsäurediäthylester und Kaliumcarbonat in Alkohol (Chivers, Smiles, *Soc.* **1928**, 700). — F: 107°. — $PtC_6H_8O_4S_2$. Zur Konstitution vgl. Reihlen, *A.* **448**, 312.

S.S'-Trimethylen-bis-thioglykolsäure $C_7H_{12}O_4S_2$ = $CH_2(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim allmählichen Hinzufügen von Trimethylenbromid zu einer Lösung von Thioglykolsäure in wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Kühlung (ROTHSTEIN, *B.* **58**, 54). Das Ammoniumsalz erhält man aus S.S'-Trimethylen-bis-[thioglykoloylamid] beim Behandeln mit heißem Wasser (R.). — Blättchen (aus Wasser). F: 71,6°. Die feuchte Substanz färbt sich oberhalb ca. 60° gelb. 1 l Wasser löst bei 10° 55 g. D^{19}: 1,492. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: R.

$NaC_7H_{11}O_4S_2$. D_4^{20}: 1,568 ± 0,005. — $Na_2C_7H_{10}O_4S_2 + H_2O$. Blättchen. Färbt sich schon in der Kälte teilweise gelb. Gibt das Krystallwasser bei 100° ab. — $K_2C_7H_{10}O_4S_2 + H_2O$. D_4^{20}: 1,700 ± 0,005. Gibt das Krystallwasser bei 110° ab. — $K_2C_7H_{10}O_4S_2 + 2C_7H_{12}O_4S_2$. Krystalle. F: 147–149°. — $Rb_2C_7H_{10}O_4S_2 + 2C_7H_{12}O_4S_2$. F: > 160° (unscharf). — $2Cs_2C_7H_{10}O_4S_2 + 5C_7H_{12}O_4S_2$. F: ca. 130°. — $MgC_7H_{10}O_4S_2 + 4H_2O$. Gibt das Krystallwasser bei 135° ab. — $BaC_7H_{10}O_4S_2 + 0,5H_2O$.

S.S'-Pentamethylen-bis-thioglykolsäure $C_9H_{16}O_4S_2$ = $CH_2(CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Thioglykolsäure mit Pentamethylenbromid in Kalilauge (CHIVERS, SMILES, *Soc.* **1928**, 701). In geringer Menge beim Kochen von Pentamethylen-bis-p-toluolthiosulfonat mit Malonsäurediäthylester und Kaliumacetat in Alkohol (CH., S.). — Nadeln (aus Benzol). F: 91—92°.

S-Aminoformyl-thioglykolsäure, „Carbaminthioglykolsäure" $C_3H_5O_3NS$ = $H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 250; E I 96). *B.* Durch Einw. von Bromessigsäure auf „[l-Menthyl]-xanthogenamid" $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CS\cdot NH_2$ (Syst. Nr. 503) in Benzol (HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1838). — F: 139° (Zers.).

S-Cyan-thioglykolsäure, Rhodanessigsäure $C_3H_3O_2NS$ = $NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 250; E I 96). Krystallisiert nach Impfen mit Krystallen von Selencyanessigsäure, läßt sich aber nicht umkrystallisieren; F: 35—40° (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 112).

S-Guanyl-thioglykolsäure, S-Carboxymethyl-isothioharnstoff, Pseudothiohydantoinsäure, Isothiohydantoinsäure $C_3H_6O_2N_2S$ = $HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 251; E I 97). Verkohlt gegen 205° (TAYLOR, *Soc.* **117**, 9). — $C_3H_6O_2N_2S + HCl$.

Carbonyl-bis-thioglykolsäure, Dithiokohlensäure-S.S-bis-carboxymethylester $C_5H_6O_5S_2$ = $CO[S\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$ (H 252). Gibt beim Erhitzen mit Anilin in Wasser auf dem Wasserbad Thioglykolsäureanilid (HOLMBERG, *J. pr.* [2] **84** [1911], 649).

Dimethylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, Thiodiglykolsäure, „Sulfiddiessigsäure" $C_4H_6O_4S$ = $S(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 253; E I 97). *B.* Durch Einw. von mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natronlauge auf Chloressigsäure in Soda-Lösung (DEY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 640; *C.* **1929** I, 1111). — Krystalle (aus Wasser). F: 129°. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 18°: $4,9\times10^{-4}$ (LARSSON s. bei BJERRUM, *Ph. Ch.* **106**, 227; vgl. a. L., *Z. anorg. Ch.* **125**, 290), bei 25°: $4,8\times10^{-4}$ (JÖNSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **34**, 193; *C.* **1923** III, 1065); der 2. Stufe k_2 bei 18°: $3,5\times10^{-5}$ (berechnet aus den Wasserstoffionenaktivitäten in Lösungen von Gemischen von saurem und neutralem Natriumsalz) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **125**, 294), bei 25°: $3,3\times10^{-5}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23** [1902], 624). — Thiodiglykolsäure zeigt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure erst bei der Schmelztemperatur geringe Schwefelwasserstoff-Bildung (NELLENSTEYN, *Chem. Weekb.* **24**, 102; *C.* **1927** I, 2148). Liefert mit Resorcin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 150° Resorcinthiodiglykolein (Syst. Nr. 2966; s. nebenstehende Formel) (DEY, DUTT, *J. indian chem. Soc.* **5**, 640). — Über Herstellung von komplexen Silber-Salzen vgl. BAYER & Co., D. R. P. 405017; *C.* **1925** I, 1912; *Frdl.* **15**, 1614; von Thioharnstoff-Silber-Verbindungen vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 440053; *C.* **1927** I, 1709; *Frdl.* **15**, 1620.

S CH₂ CO
H₂C O
C
HO O OH

Dimethylsulfoxyd-α.α'-dicarbonsäure, Thionyldiessigsäure, „Thionyldiglykolsäure" $C_4H_6O_5S$ = $SO(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 253; E I 97). Die von GAZDAR, SMILES (*Soc.* **93** [1908], 1834) beschriebene Thionyldiessigsäure ist nach JÖNSSON (*Svensk kem. Tidskr.* **34**, 192; *C.* **1923** III, 1065) ein Gemisch. — *B.* Bei der Oxydation von Thiodiglykolsäure in Aceton-Lösung mit 30%igem Wasserstoffperoxyd im Überschuß unter Vermeidung von Erwärmung (J.). — Krystalle (aus Wasser). F: 119°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $6,68\times10^{-3}$, bei 25°: $6,46\times10^{-3}$. — Geht bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abgabe von Wasser in eine aus Wasser krystallisierende Verbindung (F: 158°) und Glyoxylsäure über; bei kurzem Erhitzen und Aufbewahren der Schmelze im Vakuumexsiccator erhält man Glyoxylsäure, Thioglykolsäure und die Lactonsäure $\begin{matrix}HO_2C\cdot CH\cdot S\cdot CH_2\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ (Syst. Nr. 2895). Bei der Einw. von Brom

erhält man α.α.α'.α'-Tetrabrom-dimethylsulfoxyd und α.α.α'.α'-Tetrabrom-dimethylsulfon. — Bariumsalz. Krystalle mit 1,5 H_2O. Leicht löslich in Wasser.

Dimethyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure, Dithiodiglykolsäure („Dithioglykolsäure") $C_4H_6O_4S_2 = S_2(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 254; E I 97). *B.* Zur Darstellung aus Thioglykolsäure in salzsaurer Lösung beim Erhitzen mit Jod vgl. WESTERMAN, ROSE, *J. biol. Chem.* **75**, 534. Metallfreie Dithioglykolsäure wird in analoger Reaktion bei Verwendung von Quarzgefäßen und von aus Quarzgefäßen destillierten Rohmaterialien erhalten (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1405). Beim Erwärmen von Thioglykolsäure mit konz. Schwefelsäure auf 45° (SMILES, MCCLELLAND, *Soc.* **121**, 88). — F: 100° (W., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $6,5\times10^{-4}$ (BEHAGHEL, ROLLMANN, *B.* **62**, 2696). Beschleunigt die Zersetzung von Jodoform in Schwefelkohlenstoff + Äther am diffusen Licht bei 37° (CHARGAFF, *Bio. Z.* **215**, 75). Metallfreie Dithiodiglykolsäure beschleunigt die Oxydation von Thioglykolsäure, Cystein und Glutathion durch Luftsauerstoff und die Dehydrierung durch Methylenblau; Cyanid stört die Wirkung der Dithiodiglykolsäure bei der Dehydrierung nicht (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1406, 1408, 1411). Verhindert die Ausfällung von Cystin (H., *Biochem. J.* **21**, 1411).

Geht beim Schütteln mit Alanin oder Phenylalanin in 1%iger Lösung in Gegenwart von aktiver Kohle in Stickstoffatmosphäre bei 38° in Thioglykolsäure über (WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 205). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **172**, 379), beim Schütteln des Natriumsalzes mit Eisenpulver in Stickstoffatmosphäre bei 37,5° (WIELAND, FRANKE, *A.* **469**, 305) oder bei der elektrolytischen Reduktion an Blei-Kathoden in 2 n-Schwefelsäure (LARSSON, *B.* **61**, 1439; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 149; *C.* **1928** II, 234) Thioglykolsäure. Beim Behandeln mit Brom erhält man 2 Mol Sulfoessigsäure (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1408). Liefert beim Schütteln mit 2-Mercapto-benzoesäure oder Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') in konz. Schwefelsäure bei 30° Carboxymethyl-[2-carboxy-phenyl]-disulfid, bei längerem Erwärmen auf 50—60° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2742); diese bildet sich auch beim Erwärmen von Dithiodiglykolsäure mit Carboxymethyl-[2-carboxy-phenyl]-disulfid in konz. Schwefelsäure auf 50—60° (SMILES, MCCLELLAND, *Soc.* **121**, 88).

Dithiodiglykolsäure wird im Gegensatz zu den Befunden von WIELAND, BERGEL (*A.* **439**, 209) durch Succinoxydase und Bernsteinsäure nicht reduziert (ELLIOTT, *Biochem. J.* **22**, 1411). Wird im Organismus des Kaninchens nach Verfütterung oder subcutaner Injektion oxydiert (WESTERMAN, ROSE, *J. biol. Chem.* **79**, 424). Einfluß auf das Wachstum von Mais- und Bohnen-Keimlingen und auf die Zellteilung bei Paramaecien: HAMMETT, *Protopl.* **7** [1929], 299, 305, 306, 310. — Gibt wie andere Disulfid-Verbindungen mit einigen Tropfen 5%iger wäßriger Natriumnitroprussid-Lösung und 10%iger Kaliumcyanid-Lösung je nach der Konzentration sofort oder nach einiger Zeit eine magentarote Färbung (WALKER, *Biochem. J.* **19**, 1083). Mit Pikrinsäure, 1.3-Dinitro-benzol und 3.5-Dinitro-benzoesäure erhält man positive Farbreaktionen (BRAND, SANDBERG, *J. biol. Chem.* **70**, 390).

Dimethyltetrasulfid-α.α'-dicarbonsäure, Tetrathiodiglykolsäure, „Tetrasulfidessigsäure" $C_4H_6O_4S_4 = S_4(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 255). — Natriumsalz. Unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform; die wäßr. Lösung scheidet sehr bald Schwefel ab (BAYER & Co., D. R. P. 336021; *C.* **1921** IV, 487; *Frdl.* **13**, 938). — Kaliumsalz. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Glykol und Glycerin, unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform; löst sich in Wasser unter Abscheidung von Schwefel.

Butylmercaptoessigsäure-methylester, S-Butyl-thioglykolsäure-methylester $C_7H_{14}O_2S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylmercaptoacetylchlorid und Methanol (UYEDA, REID, *Am. Soc.* **42**, 2388). — Kp_{758}: 224,0° (korr.); Kp_{10}: 85°. D_0^0: 1,0299; D_{25}^{25}: 1,0125. n_D^{25}: 1,4590.

S.S'-Trimethylen-bis-thioglykolsäuremethylester $C_9H_{16}O_4S_2 = CH_2(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von S.S'-Trimethylen-bis-thioglykolsäure mit Methanol und einigen Tropfen Schwefelsäure (ROTHSTEIN, *B.* **56**, 55). — Öl. Kp_{15}: 207—208°. D_4^{16}: 1,210. — Liefert beim Schütteln mit 25%igem Ammoniak das Diamid in quantitativer Ausbeute.

S-Guanyl-thioglykolsäure-methylester, Pseudothiohydantoinsäure-methylester $C_4H_8O_2N_2S = HN:C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thioharnstoff und Monochloressigsäuremethylester bei längerem Aufbewahren in Aceton-Lösung (TAYLOR, *Soc.* **117**, 9). — Das Hydrochlorid wird in siedendem Alkohol zum Hydrochlorid der Pseudothiohydantoinsäure (S. 178) verseift. — $C_4H_8O_2N_2S + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 200°. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. — Pikrat. Zersetzt sich bei 175°.

Dimethylsulfid-α.α'-dicarbonsäure-dimethylester, Thiodiglykolsäure-dimethylester $C_6H_{10}O_4S = S(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 255; E I 98). Kp_8: 124,5° (PALOMAA, LEIMU, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 10, S. 7; *C.* **1927** II, 1814). — Kinetik der Verseifung durch wäßrig-methylalkoholische Salzsäure: P., L.

Mercaptoessigsäure-äthylester, Thioglykolsäure-äthylester $C_4H_8O_2S = HS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 255; E I 98). Gibt bei der Oxydation mit überschüssiger Wasserstoffperoxyd-Lösung in Eisessig Thionyldiessigsäure-diäthylester (s. u.) (JÖNSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **34**, 194; *C.* **1923** III, 1065). — $Sb(C_4H_7O_2S)_3$. Öl. Krystallisiert bei längerem Aufbewahren teilweise. Unlöslich in Wasser (ROWNTREE, ABEL, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **2** [1910], 109). — $Ni(C_4H_7O_2S)_2$. Braune Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 101° (DRUMMOND, GIBSON, *Soc.* **1926**, 3076).

Butylmercaptoessigsäure - äthylester, S - Butyl - thioglykolsäure - äthylester $C_8H_{16}O_2S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butylmercaptoacetylchlorid und Alkohol (UYEDA, REID, *Am. Soc.* **42**, 2388). — Kp_{758}: 235,5° (korr.); Kp_{10}: 89—90°. D_0^0: 1,0044; D_{25}^{25}: 0,9881. n_D^{25}: 1,4560.

S.S'-Trimethylen-bis-thioglykolsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_4S_2 = CH_2(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen der Säure mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure (ROTHSTEIN, *B.* **58**, 55). — Öl. Kp_{23}: 224—225°. D_4^{16}: 1,143. — Liefert beim Schütteln mit 25%igem Ammoniak das Diamid in quantitativer Ausbeute.

S-Guanyl-thioglykolsäure-äthylester, Pseudothiohydantoinsäure-äthylester $C_5H_{10}O_2N_2S = HN{:}C(NH_2)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Thioharnstoff und Chloressigsäureäthylester bei längerem Aufbewahren in Aceton (TAYLOR, *Soc.* **117**, 9). — $C_5H_{10}O_2N_2S + HCl$. Pyramiden. F: 107°. Zersetzt sich bei ca. 120°. Löslich in Wasser.

Dimethylsulfid-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, Thiodiglykolsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_4S = S(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 257; E I 98). *B.* Aus Thiodiglykolsäure und absol. Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (SEKA, *B.* **58**, 1786 Anm. 8). — Kp: 259° bis 260° (S.); $Kp_{11,5}$: 140—140,5° (PALOMAA, LEIMU, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29**, Nr. 10, S. 8; *C.* **1927** II, 1814). — Kinetik der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Salzsäure: P., L. Liefert beim Aufbewahren mit Diacetyl in alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung und nachfolgenden Verseifen 3.4-Dimethyl-thiophen-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. Nr. 2595) (S.).

Dimethylsulfoxyd - α.α' - dicarbonsäure - diäthylester, Thionyldiessigsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_5S = SO(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Thiodiglykolsäure-diäthylester in Eisessig-Lösung mit überschüssiger 30%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung (JÖNSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **34**, 194; *C.* **1923** III, 1065). — Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure, unlöslich in Petroläther. — Zerfällt bei der Verseifung mit Salzsäure in Glyoxylsäure, Thioglykolsäure und eine dreibasische Säure. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid α-Acetoxythiodiglykolsäure-diäthylester (Syst. Nr. 279).

Butylmercaptoessigsäure-propylester, S-Butyl-thioglykolsäure-propylester $C_9H_{18}O_2S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butylmercaptoacetylchlorid beim Behandeln mit Propylalkohol (UYEDA, REID, *Am. Soc.* **42**, 2388). — Kp_{758}: 250,2° (korr.); Kp_6: 93—94°. D_0^0: 0,9892; D_{25}^{25}: 0,9723. n_D^{25}: 1,4555.

Butylmercaptoessigsäure - butylester, S - Butyl - thioglykolsäure - butylester $C_{10}H_{20}O_2S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylmercaptoacetylchlorid beim Behandeln mit Butylalkohol (UYEDA, REID, *Am. Soc.* **42**, 2388). — Kp_{758}: 263,8° (korr.); Kp_6: 105—106°. D_0^0: 0,9794; D_{25}^{25}: 0,9630. n_D^{25}: 1,4555.

Butylmercaptoacetylchlorid, S-Butyl-thioglykoloylchlorid $C_6H_{11}OClS = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Butylmercaptoessigsäure und Phosphortrichlorid bei 100° (UYEDA, REID, *Am. Soc.* **42**, 2387). — Eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{758}: 218° (korr.; Zers.); Kp_{8-9}: 89—91°. Raucht an der Luft sehr wenig. D_{25}^{25}: 1,0956. n_D: 1,4810.

Mercaptoacetamid, Thioglykolsäure-amid $C_2H_5ONS = HS\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 257; E I 98). — $Sb(C_2H_4ONS)_3$. a) Präparat von Harden, Dunning. Krystalle (aus Wasser). F: 139° (unkorr.) (HARDEN, DUNNING, *Am. Soc.* **49**, 1017). Löst sich in kaltem Wasser zu etwa 0,4%. — b) Präparat von Rowntree, Abel. Bildet nach dem Ausfällen aus wäßr. Lösung mit Alkohol + Äther und Trocknen im Vakuum ein rötliches, harzartiges Produkt. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, schwer in Alkohol (ROWNTREE, ABEL, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **2** [1910], 108, 110); spaltet bei längerem Aufbewahren unter Zutritt von Licht und Luft geringe Mengen Antimon(III)-sulfid ab; wird durch Alkalilauge zersetzt. Ist stark trypanocid. — $Bi(C_2H_4ONS)_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser) (H., D.). F: 144,5° (unkorr.). Zersetzt sich in Wasser oberhalb 80° unter Bildung von Wismutsulfid.

Mercaptoessigsäure-ureid, Thioglykoloylharnstoff $C_3H_6O_2N_2S = HS\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Bleisalz erhält man beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Pseudothiohydantoin (Syst. Nr. 4298) mit der äquivalenten Menge ammoniakalischer Bleiacetat-Lösung (WUDICH, *M.* **44**. 88). — Disilbersalz $Ag_2C_3H_4O_2N_2S$ s. im Artikel Pseudothiohydantoin (Syst. Nr. 4298). — $PbC_3H_4O_2N_2S$. Nadeln.

O-Methyl-N-methylmercaptoacetyl-isoharnstoff $C_5H_{10}O_2N_2S = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (H **27**. 234). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° S-Methyl-thioglykolsäure und Ammoniak (WUDICH, *M.* **44**. 84).

O-Äthyl-N-äthylmercaptoacetyl-isoharnstoff $C_7H_{14}O_2N_2S = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Silbersalz des Pseudothiohydantoins und Äthyljodid in Alkohol (WUDICH, *M.* **44**. 88). — Nadeln. F: 156°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Butylmercaptoacetamid, S-Butyl-thioglykolsäure-amid $C_6H_{13}ONS = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Butylmercaptoacetylchlorid beim Behandeln mit kaltem konzentriertem Ammoniak (UYEDA, REID, *Am. Soc.* **42**, 2388). — F: 65°. Ist an feuchter Luft unbeständig.

S.S'-Trimethylen-bis-[thioglykolsäureamid] $C_7H_{14}O_2N_2S_2 = CH_2(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Schütteln des entsprechenden Methylesters oder Äthylesters mit 25%igem Ammoniak (ROTHSTEIN, *B.* **58**, 55). — Pulver. F: 127°. Unlöslich in kaltem Wasser. Gibt mit heißem Wasser das Ammoniumsalz der S.S'-Trimethylen-bis-thioglykolsäure.

Thiocarbonyl-glykolsäure-thioglykolsäureamid $C_5H_7O_4NS_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 99). Prismen (aus Alkohol). Die reine Verbindung ist farblos und schmilzt bei 142° (GROTH, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 1, S. 29; *C.* **1924** I, 1036).

Thiodiglykolsäure-bis-[4-oxo-pentyliden-(2)-amid] bzw. **Thiodiglykolsäure-bis-[4-oxo-penten-(2)-yl-(2)-amid]** $C_{14}H_{20}O_4N_2S = S[CH_2\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3]_2$ bzw. $S[CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3]_2$, Thio-bis-[N-acetyl-acetylacetonamin]. *B.* Aus N-Chloracetyl-acetylacetonamin (E II **2**, 193) beim Behandeln mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung unter Kühlung (BENARY, *B.* **60**, 1835). — Nadeln (aus Methanol). F: 123°.

Thiodiglykolsäure-dinitril, Bis-cyanmethyl-sulfid, α.α'-Dicyan-dimethylsulfid $C_4H_4N_2S = S(CH_2\cdot CN)_2$ (E I 99). *B.* Zur Bildung aus Chloracetonitril nach v. ZWEIGBERGK (*B.* **45** [1912], 3337) vgl. STEINKOPF, HEROLD, STÖHR, *B.* **53**, 1012; STEIN., *B.* **53**, 1671. — Krystalle (aus Wasser). F: 47,5°. Kp_{22}: 177—178°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin.

Selen- und Telluranaloga der Glykolsäure.

Selenoglykolsäure $C_2H_4O_2Se = HSe\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Selencyan-essigsäure mit Natronlauge (BEHAGHEL, ROLLMANN, *B* **62**, 2698). — Gibt mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedender, mit Essigsäure angesäuerter wäßrig-alkoholischer Lösung 2.4-Dinitro-phenyl-selenoglykolsäure.

Cyanselenessigsäure, Cyanselenoglykolsäure, „Selencyanessigsäure" $C_3H_3O_2NSe = NC\cdot Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 260). Zur Bildung nach G. HOFMANN (*A.* **250**, 300) vgl. BEHAGHEL, ROLLMANN, *B.* **62**, 2698. — Elektrische Leitfähigkeit verschieden konzentrierter wäßriger Lösungen bei 25°: FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 141. — Wird beim Kochen in schwach essigsaurer oder salzsaurer Lösung unter Bildung von Diselenodiglykolsäure, Ammoniak, Kohlensäure, Blausäure und wenig Oxalsäure zersetzt; bei kurzem Kochen in alkal. Lösung entstehen zunächst die gleichen Produkte, bei längerem Kochen erhält man außerdem infolge Zersetzung der Diselenodiglykolsäure Selenodiglykolsäure, Selenoglykolsäure und Selenwasserstoff (B., R., *B.* **62**, 2697). Reduziert man selencyanessigsaures Kalium mit Zinkstaub und Wasser und kuppelt in essigsaurer Lösung bei 40° mit diazotiertem 3-Nitro-anilin, so entsteht [3-Nitro-phenyl]-selenoglykolsäure (B., R., *J. pr.* [2] **123**, 343).

Dimethylselenid-α.α'-dicarbonsäure, Selenodiglykolsäure $C_4H_6O_4Se = Se(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 260). *B.* Bei längerem Kochen von Selencyanessigsäure mit Natronlauge (BEHAGHEL, ROLLMANN, *B.* **62**. 2698).

Dimethyldiselenid-α.α'-dicarbonsäure, Diselendiessigsäure, Diselenodiglykolsäure $C_4H_6O_4Se_2 = Se_2(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Selencyanessigsäure beim Behandeln mit siedender verdünnter Essigsäure oder Salzsäure oder bei kurzem Kochen mit Natronlauge (BEHAGHEL, ROLLMANN, *B.* **62**, 2698). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester + Benzol). F: 101°. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 25°: $5,7\times 10^{-4}$ (B., R.). Einfluß auf die Änderung der Aktivität rechtsdrehender Diselenodilactylsäure: FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 133. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in Aceton oder Wasser unter Eiskühlung oder durch Jod in Dicarbonat-Lösung zu Essigsäureseleninsäure oxydiert (FR., *J. pr.* [2] **123**, 144).

Dimethyltellurid-α.α'-dicarbonsäure, Tellurdiessigsäure, Tellurodiglykolsäure $C_4H_6O_4Te = Te(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Dichlortelluri-diessigsäure (s. u.) mit Kaliumdisulfit-Lösung (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 535). — Gelbe Prismen oder Nadeln mit Krystallösungsmittel (aus Aceton + Benzol); verliert im Exsiccator das Krystallösungsmittel und wird dabei farblos (M., D.). F: 140—141° (Zers.) (M., D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Essigester und Aceton, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther (M., D.). — Die Autoxydation in Wasser oder Essigester zu einem farblosen, amorphen, unlöslichen Oxyd wird durch Wasserstoffperoxyd beschleunigt, durch Schwefeldioxyd verhindert (M., D.). Wird in Salzsäure schwarz, ist gegen warme, wäßrige Alkalien beständig (M., D.). Liefert beim Behandeln mit Chlor in Chloroform das Ausgangsmaterial zurück (M., D.). — Bactericide Wirkung von Tellurodiessigsäure: MORGAN, COOPER, RAWSON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 107 T; *C.* **1926** II, 1054. — Diammoniumsalz. Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 135° (M., D.). Löslich in Wasser. — Dinatriumsalz. Gelb. Löslich in Wasser (M., D.). — Kupfersalz. Grüner Niederschlag (M., D.). — Disilbersalz. Amorph. Unlöslich (M., D.). Ist beständig gegen Licht.

Dichlortelluri-diessigsäure $C_4H_6O_4Cl_2Te = Cl_2Te(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 6 Mol Acetanhydrid mit 1 Mol Tellurtetrachlorid in Chloroform und Zersetzen des entstandenen Anhydrids, neben anderen Produkten (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 534). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin + Essigester). F: 160—161° (unter Aufblähen). Krystallessigester enthaltende Prismen oder Nadeln schmelzen unter 100°. Verliert das Krystallösungsmittel im Exsiccator. Unlöslich in Ligroin und Benzol, ziemlich schwer löslich in Chloroform, leicht in Äther, Aceton, Alkohol und Acetanhydrid. — Wird durch Wasser hydrolysiert. Liefert bei der Reduktion mit Kaliumdisulfit-Lösung Tellurdiessigsäure (s. o.).

Dimethylditellurid-α.α'-dicarbonsäure, Ditellurdiessigsäure, Ditellurodiglykolsäure $C_4H_6O_4Te_2 = Te_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol Acetanhydrid mit Tellurtetrachlorid in Chloroform und Reduzieren des erhaltenen Produkts mit 6 Mol Kaliumdisulfit, neben anderen Produkten (MORGAN, DREW, *Soc.* **127**, 535). — Orangerote oder rubinrote Prismen (aus Aceton oder Benzol + Aceton). Zersetzt sich bei 144°. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Wasser, löslich in Aceton und Alkohol, leicht löslich in Essigester. Die Lösungen sind orangerot. Oxydiert sich in Lösung unter Bildung eines amorphen, unlöslichen Oxyds. Addiert Chlor oder Brom in Chloroform. — Bactericide Wirkung: MORGAN, COOPER, RAWSON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 107 T; *C.* **1926** II, 1054. — Alkalisalze. Gelb; leicht löslich (M., D.). — Kupfersalz. Grün. Unlöslich (M., D.). — Silbersalz. Orangefarben. Wird am Licht schwarz (M., D.). Unlöslich.

Dimethyltellurid-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, Tellurodiglykolsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_4Te = Te(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Bactericide Wirkung: MORGAN, COOPER, RAWSON, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 107 T; *C.* **1926** II, 1054. [GAEDE]

3. Oxy-carbonsäuren $C_3H_6O_3$.

1. ***α-Oxy-propionsäuren, Milchsäuren*** $C_3H_6O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Den aus den Beziehungen zu den opt.-akt. Weinsäuren und den Kohlenhydraten abgeleiteten Bezeichnungen l(+)-Milchsäure und d(—)-Milchsäure entsprechen nach der klassischen Schreibweise (s. H **31**, 5) die nebenstehenden Konfigurationsschemata. Über die Konfiguration der opt.-akt. Milchsäuren und ihrer Derivate und über ihre sterischen Beziehungen zu Halogenpropionsäuren, Aminosäuren, opt.-akt. Methylalkylcarbinolen usw. vgl. K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig und Wien 1933], S. 675, 677, 684, 703; G. WITTIG, Stereochemie [Leipzig 1930], S. 58, 65; FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1340; FR., BR., SIEGEL, *B.* **56**, 196; FR., RHINO, *B.* **57**, 1551; FR., MARKERT, *B.* **60**, 2447; FR., *Naturwiss.* **16** [1928], 586; FR., KUHN, BUMANN, *B.* **63** [1930], 2382; FR., MEISTER, *A.* **518** [1935], 86; WOHL, SCHELLENBERG, *B.* **55**, 1405; WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1714; LEVENE, HALLER, *Sci.* [N. S.] **69**, 47; *C.* **1929** I, 1211; LEVENE, ROTHEN, *Am. Soc.* **56** [1934], 746; BANCROFF, DAVIS, *J. phys. Chem.* **35** [1931], 1624, 1640; LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **65** [1932], 784. Nach W. KUHN (*Ph. Ch.* [B] **31** [1936], 23) sind die oben wiedergegebenen Projektionsformeln der Milchsäuren gleichzeitig ihre absoluten Konfigurationsformeln.

l(+)-Milchsäure	d(—)-Milchsäure
CO_2H	CO_2H
HO·C·H	H·C·OH
CH_3	CH_3

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-propionsäure, l(+)-Milchsäure, Fleischmilchsäure*** $C_3H_6O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H **261**; E I 99).

Vorkommen und Bildung. l(+)-Milchsäure ist als Endprodukt des anaeroben Spaltungsstoffwechsels der Kohlenhydrate in der tierischen Zelle im tierischen Organismus weit verbreitet. Über Vorkommen und Bildung in Geweben und Körperflüssigkeiten

von Menschen und Tieren unter normalen und pathologischen Verhältnissen vgl. C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1924], S. 62; Bd. V [Jena 1925], S. 574; Ergw. Bd. I [Jena 1933], S. 43; Ergw. Bd. II [Jena 1934], S. 85, 123, 128, 130, 132, 180, 228, 255, 273, 277, 317, 355, 380, 439, 527, 537, 651, 871; Ergw. Bd. III [Jena 1936], S. 50, 80, 107, 115, 125, 195, 237, 251, 335, 344, 360, 422, 432, 435, 455, 467, 549, 550, 717, 744, 917, 940.

Ausführliche Angaben über anaerobe Milchsäurebildung aus Polysacchariden, insbesondere Glykogen, aus Zuckern und Zuckerphosphorsäureestern durch tierische Gewebe und Muskelextrakte (anaerobe Glykolyse bzw. Glykogenolyse), aerobe Milchsäurebildung durch Tumorgewebe (aerobe Glykolyse bzw. Glykogenolyse) sowie über den Milchsäureschwund bei Sauerstoffzutritt, die Beziehungen zwischen Milchsäureoxydation und Resynthese zu Glykogen (Pasteur-Meyerhofsche Reaktion) und die energetischen Zusammenhänge im tierischen Kohlenhydrat-Stoffwechsel vgl. die folgenden zusammenfassenden Arbeiten, Monographien und Handbücher: O. FÜRTH: Milchsäurebildung im Muskel in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. IV [Jena 1925], S. 303. Stoffwechsel des Herzens und des Muskels, OPPENHEIMERS Handbuch, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 31. — A. MAGNUS-LEVY: Zuckerabbau im Organismus, OPPENHEIMERS Handbuch, 2. Aufl., Bd. VIII [Jena 1925], S. 356. — C. NEUBERG, M. KOBEL: Über die Milchsäure in ihrer Bedeutung für die Chemie und Physiologie, *Z. ang. Ch.* **38**, 762. — O. WARBURG: Der Stoffwechsel der Tumoren [Berlin 1926]. — N. ZUNTZ: Die Muskelarbeit ohne Sauerstoff, OPPENHEIMERS Handbuch, 2. Aufl., Bd. VI [Jena 1926], S. 421. — O. MEYERHOF: Die chemischen Vorgänge im Muskel [Berlin 1930]. Chimie de la contraction musculaire [Paris 1932]. Sur les processus intermédiaires dans la dégradation des glucides, *Ann. Inst. Pasteur* **53** [1934], 221. Über die Intermediärvorgänge bei der biologischen Kohlehydratspaltung, *Ergebn. Enzymf.* **4** [1935], 208. Der Hauptweg der Milchsäurebildung in der Muskulatur, *Ergebn. Physiol.* **39** [1937], 66. — K. LOHMANN: Umsatz der Kohlenhydrate und Kohlenhydratphosphorsäureester bei der Milchsäurebildung, OPPENHEIMERS Handbuch, 2. Aufl., Erg.-Bd. [Jena 1930], S. 152. Die Pasteur-Meyerhofsche Reaktion, OPPENHEIMERS Handbuch, 2. Aufl., Ergw. Bd. I [Jena 1933], S. 851. Abbau und Aufbau der Phosphate, OPPENHEIMERS Handbuch, Ergw. Bd. I, S. 899. Zuckerabbau in der tierischen Zelle, OPPENHEIMERS Handbuch, Ergw. Bd. I, S. 914. Milchsäure, OPPENHEIMERS Handbuch, Ergw. Bd. II [Jena 1934], S. 228. Der Stoffwechsel des Muskels, OPPENHEIMERS Handbuch, Ergw. Bd. III [Jena 1936], S. 351. — K. LOHMANN, B. WEICKER: Stoffwechsel des Herzens, OPPENHEIMERS Handbuch, Ergw. Bd. III, S. 420. — D. M. NEEDHAM: The biochemistry of muscle [London 1932]. Energy-yielding reactions in muscle contraction, *Enzymol.* **5** [1938], 158. — E. LEHNARTZ: Die chemischen Vorgänge bei der Muskelkontraktion, *Ergebn. Physiol.* **35** [1933], 874. — H. A. KREBS: Größe der Atmung und Gärung in lebenden Zellen, OPPENHEIMERS Handbuch, Ergw. Bd. I [Jena 1933], S. 863. — A. v. MURALT: Zusammenhänge zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen bei der Muskelkontraktion, *Ergebn. Physiol.* **37** [1935], 406. — J. K. PARNAS: Die Verkettung der chemischen Vorgänge im Muskel, *Klin. Wschr.* **14** [1935], 1017. L'enchaînement des processus enzymatiques dans le tissu musculaire, *Bl. Soc. Chim. biol.* **18** [1936], 53. Der Mechanismus der Glykogenolyse im Muskel, *Ergebn. Enzymf.* **6** [1937], 57. Über die enzymatischen Phosphorylierungen in der alkoholischen Gärung und in der Muskelglykogenolyse, *Enzymol.* **5** [1938], 166. Glykogenolyse in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 902. — J. K. PARNAS, P. OSTERN: Le mécanisme de la glycogénolyse, *Bl. Soc. Chim. biol.* **18** [1936], 1471. — A. GOTTSCHALK: Stoffwechsel der Tumoren, OPPENHEIMERS Handbuch, Ergw. Bd. III [Jena 1936], S. 461. — J. KÜHNAU: Die Kohlenhydrate im Stoffwechsel, C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergw. Bd. III, S. 550. — C. OPPENHEIMER: Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl.-Bd. II [Den Haag 1939], S. 1292—1296 (Zum Mechanismus der Pasteur-Meyerhofschen Reaktion); S. 1476—1498 (Besonderheiten im tierischen Zuckerabbau). — E. BOYLAND: Die Glykolyse in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 2240.

Bildung von l(+)-Milchsäure durch Bakterien. Über die Bildung bei der Vergärung von d-Glucose oder Lactose durch Streptococcus lactis unter verschiedenen Bedingungen vgl. VIRTANEN, *H.* **134**, 306; **143**, 74; PEDERSON, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 154; V., KARSTRÖM, BÄCK, *H.* **151**, 240; V., WICHMANN, LINDSTRÖM, *H.* **166**, 25, 29, 32, 37. Neben dl-Milchsäure wird l(+)-Milchsäure bei der Vergärung von d-Glucose durch Lactobacillus Nr. S 48a, 3 gebildet (NEUBERG, GORR, *Bio. Z.* **173**, 479). Gemische von l(+)- und dl-Milchsäure entstehen ferner bei der Einw. von gewissen Pentosen vergärenden und aus Fructose Mannit bildenden Bakterien, insbesondere der Gruppe Lactobacillus pentoaceticus n. sp., auf d-Arabinose, d-Xylose und wahrscheinlich auch Xylan, neben Essigsäure und Kohlendioxyd (FRED, PETERSON, DAVENPORT, *J. biol. Chem.* **39** [1919], 365; **42**, 181, 187; STILES, PET., FRED, *J. biol. Chem.* **64**, 646; PEDERSON, PET., FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 154), auf

d-Glucose, d-Mannose und d-Galaktose, neben Alkohol, Kohlendioxyd und wenig Essigsäure (FRED, PET., DA., *J. biol. Chem.* **39**, 379; **42**, 183; PET., FRED, *J. biol. Chem.* **42**, 277; STILES, PET., FRED, *J. biol. Chem.* **64**, 650; PED., PET., FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 154) sowie auf d-Fructose, neben Mannit, Kohlendioxyd und Essigsäure (FRED, PET., DA., *J. biol. Chem.* **39**, 379; **42**, 183; PET., FRED, *J. biol. Chem.* **41**, 436, 439, 443; ST., PET., FRED, *J. biol. Chem.* **64**, 651; PED., PET., FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 154). Bei der Vergärung von Maltose, Lactose, Saccharose und Raffinose durch die eben erwähnten Bakterien entstehen vermutlich ebenfalls Gemische von l(+)- und dl-Milchsäure (FRED, PET., DA., *J. biol. Chem.* **39**, 379; **42**, 185; ST., PET., FRED, *J. biol. Chem.* **64**, 651). Mischkulturen von l(+)- und d(−)-Milchsäure bildenden Bakterien erzeugen im allgemeinen bei niedriger Temperatur (+ 15°) l(+)-Milchsäure, bei höherer Temperatur (37°) d(−)-Milchsäure, bei mittlerer Temperatur vorwiegend dl-Milchsäure (PED., PET., FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 156). Zur biochemischen und chemischen Bildung von l(+)-Milchsäure aus Zuckern vgl. a. VALEUR, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 252; *C.* **1921** III, 718. l(+)-Milchsäure entsteht auch bei der Einw. von Oidium lactis auf d-Alanin, l-Alanin oder dl-Alanin (ŌTANI, ICHIHARA, *Ber. Physiol.* **37**, 279; *C.* **1927** I, 1605). In sehr geringer Menge bei der Einw. von Bact. coli auf d-Glucosamin (TAKAO, *H.* **131**, 313).

l(+)-Milchsäure entsteht neben dl-Milchsäure beim Ozonisieren von linksdrehendem Penten-(2)-ol-(4) in Chloroform, Zersetzen des Ozonids mit warmem Wasser und Erhitzen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 708). — Zur Darstellung aus dl-Milchsäure durch Spaltung mit Morphin vgl. WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **1926**, 1936.

Biochemisches Verhalten. Über anaerobe Dehydrierung von l(+)-Milchsäure zu Brenztraubensäure in Gegenwart von Lacticodehydrase vgl. W. FRANKE in H. v. EULER, Chemie der Enzyme, 2. Teil, 3. Abschnitt [München 1934], S. 535; C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl.-Bd. II [Den Haag 1939], S. 1514. — Über die bei Aerobiose in tierischen Geweben stattfindende Oxydation von l(+)-Milchsäure und die damit verknüpfte Resynthese zu Glykogen s. die S. 183 angegebene Handbuchliteratur, vgl. insbesondere K. LOHMANN in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergw. Bd. I [Jena 1933], S. 851 und H. A. KREBS, ebenda, S. 863

l(+)-Milchsäure wird durch Penicillium glaucum zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut; nach kurzer Einw. des Pilzes ist Brenztraubensäure nachweisbar (ACKLIN, *Bio. Z.* **204**, 259). Steigerung der Atmung von Hefe durch l(+)-Milchsäure: MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **171**, 426. Beim Bebrüten von Hühnereiern, denen l(+)-Milchsäure injiziert worden war, findet vermehrte Harnsäure-Bildung statt (TOMITA, TAKAHASHI, *H.* **184**, 274).

Trennung von dl-Milchsäure durch fraktionierte Krystallisation der Zinksalze bei 35°: PEDERSON, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 152. Über Nachweis und Bestimmung s. die Angaben bei dl-Milchsäure, S. 200.

$Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes zwischen 0° und 35°: PEDERSON, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 161. Drehung des wasserfreien Salzes: $[\alpha]_D^{25}$: —8,2° (Wasser; c = 2,5) (C. F. CORI, G. T. CORI, *J. biol. Chem.* **81**, 393); $[\alpha]_{546,1}^{17}$: —7,8° (Wasser; c = 2,5) (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2047). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4C_3H_5O_3 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{17}$: —10,1° (in verd. Ammoniak; c = 5) (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **1926**, 1936); $[\alpha]_{546,1}^{25}$: —11,9° (4n-wäßr. Ammoniak; c = 8) (PA., L., *Soc.* **1929**, 2047). [KOBEL]

Funktionelle Derivate der l(+)-Milchsäure

l(—)-α-Methoxy-propionsäure, l(—)-O-Methyl-milchsäure $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 264). *B.* Das Silbersalz entsteht beim Erhitzen von 5-Methyl-l-rhamnose (Syst. Nr. 4752 H) mit Silberoxyd und Wasser auf dem Wasserbad (FREUDENBERG, WOLF, *B.* **59**, 839). — Bei der Umsetzung des Kaliumsalzes mit ω-Brom-acetoveratron in Gegenwart von etwas Natriumjodid in Alkohol entsteht linksdrehendes ω-[α-Methoxy-propionyloxy]-acetoveratron.

l(+)-α-[Dithiocarbäthoxy-oxy]-propionsäure, l(+)-O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure, l(+)-Äthylcarbothiolonmilchsäure $C_6H_{10}O_3S_2 = C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt inakt. O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure mit (—)-α-Phenäthylamin um, behandelt die aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des d(—)-O-dithiocarbäthoxymilchsauren (—)-α-Phenäthylamins erhaltene Säure mit (+)-α-Phenäthylamin und zerlegt das Salz mit Salzsäure (HOLMBERG, *B.* **59**, 1563). — Strahlig krystallinische Masse (aus Äther oder Wasser beim Verdunsten). Schmilzt aus Äther krystallisiert bei 36—37°, aus Wasser krystallisiert bei 63° bis 64°. Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung enthält 8,02 g/l. $[\alpha]_D^{20}$: —8,7° (Wasser; c = 0,8); $[\alpha]_D$: + 9,8° (Alkohol; c = 10), + 12,6° (Aceton; c = 10). — Salz des (+)-α-Phenäthylamins. F: 136—137,5° (Zers.).

l(—)-Milchsäuremethylester, l(—)-Methyllactat $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 264). Kp_{15}: 47° (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2047). Dichte D_4^t zwischen 17,6°

(1,096) und 100° (1,002): P., L. $[\alpha]_{579,0}^{21,0}$: —8,22° (unverd.); $[\alpha]_{579,0}^{21}$: +0,16° (Tetrachloräthan; p = 2,3); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen —7,5° und 100° und der Lösung in Tetrachloräthan zwischen 21° und 100° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., L., *Soc.* **1929**, 2047, 2051.

l(—)-α-Methoxy-propionsäure-methylester, l(—)-O-Methyl-milchsäure-methylester $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 264). Kp_{13}: 38° (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2049). Dichte D_4^t zwischen 15° (1,0039) und 89,0° (0,9225): P., L. $[\alpha]_{579,0}^{25}$: —89,40° (unverd.); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 0° und 100° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., L.

l(—)-α-Acetoxy-propionsäure-methylester, l(—)-Acetylmilchsäure-methylester $C_6H_{10}O_4$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l(—)-Milchsäuremethylester durch Einw. von Acetylchlorid (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2048). — Kp_{13}: 68°. Dichte D_4^t zwischen 18,8° (1,089) und 100° (0,9983): P., L. $[\alpha]_{579,0}^{15,4}$: —54,47° (unverd.); Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 0° und 100° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., L.

l(—)-α-Chloracetoxy-propionsäure-methylester, l(—)-Chloracetyl-milchsäure-methylester $C_6H_9O_4Cl$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Kp_{15}: 110° (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2048). Dichte D_4^t zwischen 20,5° (1,2521) und 100° (1,1598): P., L. $[\alpha]_{579,0}^{20}$: —48,70°; Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 0° und 100° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., L.

l(—)-α-Dichloracetoxy-propionsäure-methylester, l(—)-Dichloracetyl-milchsäure-methylester $C_6H_8O_4Cl_2$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen. — Kp_{15}: 115° (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2048). Dichte D_4^t zwischen 22° (1,3315) und 100° (1,2359): P., L. $[\alpha]_{579,0}^{21}$: —35,07°; Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 0° und 100° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., L.

l(—)-α-Trichloracetoxy-propionsäure-methylester, l(—)-Trichloracetyl-milchsäure-methylester $C_6H_7O_4Cl_3$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen. — Kp_{13}: 116° (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2048). Dichte D_4^t zwischen 21,5° (1,3919) und 100° (1,2893): P., L. $[\alpha]_{579,0}^{20,5}$: —23,26°; Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 0° und 100° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., L.

l(—)-α-Chlorsulfinyloxy-propionsäure-methylester, l(—)-Chlorsulfinyl-milchsäure-methylester $C_4H_7O_4ClS$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot SOCl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l(—)-Milchsäuremethylester durch Einw. von überschüssigem Thionylchlorid (PATTERSON, LAWSON, *Soc.* **1929**, 2050). — Kp_{13}: 89°. Dichte D_4^t zwischen 19,5° (1,3420) und 100° (1,2414): P., L. $[\alpha]_{579,0}^{15,5}$: —230,34°; Rotationsdispersion der reinen Substanz zwischen 0° und 100° für λ = 435,8 bis 671,6 mμ: P., L.

l(—)-Milchsäureäthylester, l(—)-Äthyllactat $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 264). Kp_{15}: 53° (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **1926**, 1936); Kp_{10}: 51° (RONA, ITELSOHN-SCHECHTER, *Bio. Z.* **203**, 295). $[\alpha]_D^{19}$: —11,26° (unverd.) (W., S., SC., *Soc.* **1926**, 1936). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentabromid d(+)-α-Brom-propionsäure-äthylester (E I **2**, 228) (WALDEN, *B.* **28** [1895], 1294; KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 413). Gibt mit p-Toluolsulfonylchlorid in warmem Pyridin d(+)-α-Chlor-propionsäure-äthylester (E II **2**, 226) (K., PH., T., *Soc.* **127**, 412). — Wird durch Schweineleber-Lipase schneller gespalten als d(+)- und inakt. Milchsäureäthylester (R., I.-SCH.).

l(—)-α-Äthoxy-propionsäure-äthylester, l(—)-O-Äthyl-milchsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 265). *B.* Entsteht in größtenteils racemisierter Form beim Kochen von l(—)-p-Toluolsulfonyl-milchsäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge oder mit Kaliumcarbonat und Alkohol (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 415).

l(—)-α-Acetoxy-propionsäure-äthylester, l(—)-Acetylmilchsäure-äthylester $C_7H_{12}O_4$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 265). *B.* Beim Kochen von d(+)-p-Toluolsulfonyl-milchsäure-äthylester mit Kaliumacetat und absol. Alkohol (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 413). Aus d(+)-α-Brom-propionsäure-äthylester und Kaliumacetat in siedendem absolutem Alkohol (K., PH., T.). — Kp_{10}: 71—72°. D_4^{18}: 1,0442. n_D^{19}: 1,4096. $[\alpha]_D^{18}$: —47,63° (unverd.).

[l-Milchsäure]-[d-sek.-butyl]-ester, [d-sek.-Butyl]-[l-lactat] $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von l(—)-Milchsäureäthylester mit d-sek.-Butylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **1926**, 1936). — Kp_{16}: 69—70°. Dichte D_4^t zwischen 0° (1,0255) und 98,0° (0,9243): W., S., S. $[\alpha]_D^{20}$: —1,83° (unverd.); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 2,5° und 100,0° für λ = 435,9—670,8 mμ: W., S., S. — Zersetzt sich oder racemisiert sich beim Erhitzen auf 120°.

[OSTERTAG]

b) ***Linksdrehende α-Oxy-propionsäure, d-(—)-Milchsäure*** $C_3H_6O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 266; E I 101). *B.* d(−)-Milchsäure wird bei der Vergärung von d-Glucose, d-Galaktose, d-Fructose oder Lactose durch Lactobacillus Leichmanni gebildet (FRED, PETERSON, STILES, *J. Bacteriol.* **10**, 76; *C.* **1926** I, 3246; PEDERSON, PET., FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 154). Mischkulturen von l(+)- und d(−)-Milchsäure bildenden Bakterien erzeugen im allgemeinen bei niedriger Temperatur (+15°) l(+)-Milchsäure, bei höherer Temperatur (37°) d(−)-Milchsäure, bei mittlerer Temperatur vorwiegend dl-Milchsäure (PED., PET., FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 156). Zur biochemischen und chemischen Bildung von d(−)-Milchsäure aus Zuckern vgl. VALEUR, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 252; *C.* **1921** III, 718. Aus Methylglyoxal erhält man d(−)-Milchsäure in verdünnter wäßriger Lösung in Gegenwart von Calciumcarbonat unter anaeroben Bedingungen bei Einw. von Bact. fluorescens (WIDMANN, *Bio. Z.* **216**, 476), von lebenden und getrockneten Ober- und Unterhefen (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **182**, 475; *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** [Komppa-Festschrift], Nr. 8; *C.* **1927** II, 2278) sowie von Mucor javanicus (NEU., SIMON, *Bio. Z.* **200**, 469). Zur Bildung durch biochemische Dismutation vgl. auch M. KOBEL, C. NEUBERG in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 1310, 1314. Zur Bildung neben dl-Milchsäure durch Einw. von tierischen Geweben und Gewebsextrakten auf Methylglyoxal vgl. MEYERHOF, *Bio. Z.* **159**, 432; KUHN, HECKSCHER, *H.* **160**, 138; HAYASHI, *Bio. Z.* **196**, 331; LOHMANN, *Bio. Z.* **254**, [1932], 334; entgegen diesen Befunden stellten GORR, PERLMANN (*Bio. Z.* **174**, 434) bei der Einw. von Kaninchen-Muskelextrakt auf Methylglyoxal die Bildung von l(+)-Milchsäure neben dl-Milchsäure fest. d(−)-Milchsäure entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Bac. subtilis und Bac. prodigiosus auf d-Glucosamin (TAKAO, *H.* **131**, 308, 317).

Zur Darstellung von d(−)-Milchsäure durch Spaltung der inakt. Säure über das Morphinsalz vgl. FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* **56**, 199; FR., RHINO, *B.* **57**, 1551; MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **171**, 424. Über die Bildung durch Spaltung der inakt. Säure über das d-α-Phenäthylaminsalz vgl. HOLMBERG, *B.* **59**, 1566. d(−)-Milchsäure entsteht neben dl-Milchsäure bei der Hydrolyse von l(−)-α-Jod-propionsäure durch 3,5 n-Natronlauge (HANNERZ, *B.* **59**, 1376).

$Kp_{<1}$: 82—85° (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1552); Kp_2: 103° (FR., MARKERT, *B.* **60**, 2453). — d(−)-Milchsäure steigert die Atmung der Hefe fast ebenso stark wie l(+)-Milchsäure (MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **171**, 426). Der Umsatz von d(−)-Milchsäure (Oxydation, Resynthese) in Froschmuskeln ist sehr viel geringer als der von l(+)-Milchsäure; in Säugetiergeweben ist der Verbrauch von d(−)-Milchsäure nicht mehr nachweisbar oder nur geringfügig (MEY., L., *Bio. Z.* **171**, 428). — Trennung von dl-Milchsäure durch fraktionierte Krystallisation der Zinksalze bei 35°: PEDERSON, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 161. Nachweis und Bestimmung s. bei dl-Milchsäure, S. 200.

$Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4^1/_2H_2O$. Das wasserfreie Calciumsalz zeigt $[\alpha]_D^{25}$: +7,8° (Wasser; c = 3) (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **67**, 331). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{20}$: +8,1° (Wasser; c = 3), +6,8° (Wasser; c = 5—7) (MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **171**, 424). Für wasserfreies Salz wird angegeben: $[\alpha]_D^{25}$: +8,0° (Wasser; c = 2,5) (C. F. CORI, G. T. CORI, *J. biol. Chem.* **81**, 394); $[\alpha]_D^{20}$: +8,4° (Wasser; c = 2,4) (TAKAO, *H.* **131**, 318); $[\alpha]_D$: +8,4° (Wasser; c = 2,5) (NEUBERG, KOBEL, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** [Komppa-Festschrift], Nr. 8, S. 8; *C.* **1927** II, 2278). Löslichkeitskurve des wasserfreien Salzes zwischen 0° und 35°: PEDERSON, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 161. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4C_3H_5O_3 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{18}$: +10,1° (in verd. Ammoniak; c = 7) (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 607). [KOBEL]

Funktionelle Derivate der d(−)-Milchsäure.

d(+)-α-Methoxy-propionsäure, d(+)-O-Methyl-milchsäure $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt das Zinkammoniumsalz der d(−)-Milchsäure mit überschüssiger 45%iger Kalilauge, entfernt Ammoniak mit Hilfe eines Luftstroms und fügt langsam unter Kühlung Dimethylsulfat zu (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2452). — Kp_{30-32}: 113—115°; D^{20}: 1,095 (F., M.). $[\alpha]_D^{20}$: +72°; Rotationsdispersion: F., M. — Das Kaliumsalz gibt mit ω-Brom-acetoveratron bei Gegenwart von Natriumjodid in siedendem Alkohol rechtsdrehendes ω-[α-Methoxy-propionyloxy]-acetoveratron (F., WOLF, *B.* **59**, 839).

d(+)-α-Acetoxy-propionsäure, d(+)-Acetylmilchsäure $C_5H_8O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus d(−)-Milchsäure und Acetylchlorid in der Kälte (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2453, 2456). — Kp_{10}: 125—127°.

d(—)-α-[Dithiocarbäthoxy-oxy]-propionsäure, d(—)-O-Dithiocarbäthoxymilchsäure, d(−)-Äthylcarbothiolonmilchsäure $C_6H_{10}O_3S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von inakt. O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure mit (−)-α-Phenäthylamin (HOLMBERG, *B.* **59**, 1563; vgl. a. H., *Ph. Ch.* [A] **137**, 21). — Strahlig krystallinische Masse (aus Äther beim Verdunsten). F: 36—37°; geht in Berührung mit der gesättigten wäßrigen Lösung in eine bei 63—64° schmelzende Form über, die bei einem Versuch auch bei der Krystallisation aus Äther erhalten wurde. Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung

enthält 6,4 g/l. $[\alpha]_D^{20}$: +8,6° (Wasser; c = 6,4); $[\alpha]_D$: —8,2° (Äthylacetat; c = 10), —9,7° (absol. Alkohol; c = 10), —12,7° (Aceton; c = 10). — Liefert beim Behandeln mit wäßr. Dimethylamin-Lösung linksdrehende O-Dimethylaminothioformyl-milchsäure (H., *B.* **59**, 1559, 1562). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{18}$: +5,4° (Wasser; c = 5). — Salz des (—)-α-Phenäthylamins. F: 132—134° (Zers.).

d(+)-Milchsäuremethylester, d(+)-Methyllactat $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 101). *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d(—)-Milchsäure beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 607). — Kp_8: 32—33° (W., S., Sc.). $D_4^{10,7}$: 1,1037; $D_4^{25,0}$: 1,0857; $D_4^{56,4}$: 1,0556; $D_4^{83,7}$: 1,0208; $D_4^{119,0}$: 0,9782 (W., S., Sc.). $[\alpha]_D^{16,5}$: +8,14° (unverd.) (W., S., Sc.); $[\alpha]_{578}^{20}$: +7,3° (unverd.) (FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* **56**, 199), +7,1° (unverd.) (F., RHINO, *B.* **57**, 1552); die Drehung nimmt beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator infolge Lactidbildung zu (W., S., Sc.). Rotationsdispersion des unverd. Esters zwischen 11,9° und 115,3° und λ = 445,5—670,8 mμ: W., S., Sc.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 425 T; *C.* **1928** I, 1748.

d(+)-α-Methoxy-propionsäure-methylester, d(+)-O-Methyl-milchsäure-methylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 101). *B.* Aus d(+)-α-Methoxy-propionylchlorid und Methanol bei Gegenwart von Chinolin in der Kälte (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2453). — Optisch nicht völlig einheitlich. Kp_{23}: 36—40°. D^0: 1,030; D^{15}: 1,005; D^{50}: 0,959; D^{80}: 0,928. $[\alpha]_{578}^{15}$: +95,0° (unverd.); Rotationsdispersion bei 0°, 15°, 50° und 80°: F., M.

d(+)-α-Acetoxy-propionsäure-methylester, d(+)-Acetylmilchsäure-methylester $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 102). *B.* Aus d(+)-Acetylmilchsäurechlorid und Methanol bei Gegenwart von Pyridin in der Kälte (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2456). — Optisch nicht völlig einheitlich. Kp_{10}: 63—65°. D^0: 1,112; D^{15}: 1,094; D^{50}: 1,056; D^{80}: 1,019. $[\alpha]_{578}^{15}$: +50,5° (unverd.). Rotationsdispersion bei 0°, 15°, 50° und 80°: F., M.

d(+)-Milchsäureäthylester, d(+)-Äthyllactat $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 267; E I 102). *B.* Aus d(—)-Milchsäure beim Kochen mit 1%iger alkoholischer Salzsäure (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1552), beim Erhitzen des Calciumsalzes (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **67**, 331) oder des Zinkammoniumsalzes (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 608) mit alkoh. Schwefelsäure sowie beim Kochen des Natriumsalzes mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in absol. Alkohol (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 411). Ein schwach rechtsdrehendes Präparat entsteht beim Kochen von l(—)-p-Toluolsulfonyl-milchsäureäthylester mit alkoh. Kaliumcarbonat-Lösung, neben schwach linksdrehendem O-Äthyl-milchsäure-äthylester (K., PH., T., *Soc.* **127**, 415). — Kp_{10}: 50° (K., PH., T.); Kp_{15}: 53° (W., S., Sc.); Kp_{20}: 54—56° (L., H.). $D_4^{7,15}$: 1,0471; $D_4^{20,4}$: 1,0324; D_4^{40}: 1,0103; $D_4^{77,2}$: 0,9688; $D_4^{119,6}$: 0,9198 (W., S., Sc.); D_4^{20}: 1,0345 (K., PH., T.). n_D^{13}: 1,4157; $n_{546,1}^{13}$: 1,4176 (K., PH., T.). $[\alpha]_D^{22}$: +11,29° (unverd.) (K., PH., T.); $[\alpha]_D^{16,9}$: +11,65° (unverd.) (W., S., Sc.); $[\alpha]_{578}^{20}$: +10,3° (unverd.) (F., RH., *B.* **57**, 1556); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 8,5° und 113,7° und λ = 435,9—670,8 mμ: W., S., Sc.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 425 T; *C.* **1928** I, 1748. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol + Toluol geringe Mengen l-Propylenglykol (L., H.). Die Natriumverbindung liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in Benzol d(+)-O-Äthyl-milchsäure-äthylester (K., PH., T., *Soc.* **127**, 415). Liefert mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin in der Kälte d(+)-p-Toluolsulfonyl-milchsäure-äthylester; in der Wärme oder bei längerer Einw. entsteht außerdem l(—)-α-Chlor-propionsäure-äthylester (K., PH., T., *Soc.* **127**, 411). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Schweineleberlipase: RONA, ITELSOHN-SCHECHTER, *Bio. Z.* **203**, 295.

d(+)-α-Methoxy-propionsäure-äthylester, d(+)-O-Methyl-milchsäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus d(+)-O-Methyl-milchsäurechlorid und absol. Alkohol in Gegenwart von Chinolin (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2453). — Kp_{28-30}: 57—59°.

d(+)-α-Äthoxy-propionsäure-äthylester, d(+)-O-Äthyl-milchsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des d(+)-Milchsäureäthylesters und p-Toluolsulfonsäureäthylester in siedendem Benzol (KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 415). — Kp_{16}: 55—57°. α_D^{21}: +1,94° (l = 10 cm).

d(+)-α-Acetoxy-propionsäure-äthylester, d(+)-Acetylmilchsäure-äthylester $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf d(+)-Milchsäureäthylester (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1552; KENYON, PHILLIPS, TURLEY, *Soc.* **127**, 413). Aus d(+)-Acetylmilchsäure-chlorid und Äthylalkohol bei Gegenwart von Pyridin in der Kälte (F., MARKERT, *B.* **60**, 2456). — Kp_{760}: 170—172° (F., RH.); Kp_{11}: 73—74° (K., PH., T.; F., M.). D^2: 1,076; D^{15}: 1,053; D^{50}: 1,012; D^{80}: 0,982 (F., M.); D^{18}: 1,050 (F., RH.). n_D^{19}: 1,4096 (K., PH., T.). $[\alpha]_D^{22}$: +51,54° (unverd.) (K., PH., T.); $[\alpha]_{578}^{15}$: +44,8°; $[\alpha]_{578}^{18}$: +47,2° (unverd.) (F., RH.; F., M.). Rotationsdispersion bei 18°: F., RH.; bei verschiedenen Temperaturen: F., M.

d(+)-Milchsäurepropylester, d(+)-Propyllactat $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 268). *B.* Durch Erhitzen des Zinkammoniumsalzes der d(−)-Milchsäure mit Propylalkohol und konz. Schwefelsäure (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 609). — Kp_{16}: 70—71°. $D_4^{3,2}$: 1,0203; $D_4^{17,0}$: 1,0055; $D_4^{49,70}$: 0,9717; $D_4^{87,90}$: 0,9316; $D_4^{122,1}$: 0,8965. $[\alpha]_D^{27,9}$: +13,36°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 3,5° und 115,7° und λ = 435,9—670,8 $m\mu$: W., S., Sc.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 425 T; *C.* **1928** I, 1748.

d(+)-α-Methoxy-propionsäure-propylester, d(+)-O-Methyl-milchsäure-propylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Ein optisch nicht völlig einheitliches Präparat zeigte Kp_{25}: 70—71°; D^0: 0,964; D^{15}: 0,945; D^{50}: 0,915; D^{80}: 0,886; $[\alpha]_{578}^{15}$: +85,4° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2453, 2454). Rotationsdispersion bei 0°, 15°, 50° und 80°: F., M.

d(+)-α-Acetoxy-propionsäure-propylester, d(+)-Acetylmilchsäure-propylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d(+)-Acetylmilchsäurechlorid und Propylalkohol in Gegenwart von Pyridin (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2456). — Optisch nicht völlig einheitlich. Kp_{13}: 85—86°. D^0: 1,044; D^{17}: 1,025; D^{50}: 0,990; D^{80}: 0,959. $[\alpha]_{578}^{17}$: +45,1°. Rotationsdispersion bei 0°, 17°, 50° und 80°: F., M.

d(+)-Milchsäurebutylester, d(+)-Butyllactat $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$ (H 268). *B.* Durch Erhitzen des Zinkammoniumsalzes der d(−)-Milchsäure mit Butylalkohol und konz. Schwefelsäure (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 610). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 77°. $D_4^{8,4}$: 0,9937; $D_4^{27,6}$: 0,9744; $D_4^{54,5}$: 0,9475; $D_4^{80,0}$: 0,9227; $D_4^{100,3}$: 0,9020; $D_4^{126,8}$: 0,8651. $[\alpha]_D^{27,3}$: +13,63°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 10,4° und 126,1° und λ = 435,9—670,8 $m\mu$: W., S., Sc.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 425 T; *C.* **1928** I, 1748.

[d-Milchsäure]-[d-sek.-butyl]-ester, [d-sek.-Butyl]-[d-lactat] $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von d(+)-Milchsäureäthylester mit d-sek.-Butylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 90—100° (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **1926**, 1935). — Kp_7: 59°. D_4^0: 1,0247; $D_4^{18,03}$: 1,0063; $D_4^{48,5}$: 0,9732; $D_4^{82,3}$: 0,9377; $D_4^{140,0}$: 0,8789. $[\alpha]_D^{23,9}$: +20,92°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 2,1° und 137,8° und λ = 435,9—670,8 $m\mu$: W., S., Sc.

[d-Milchsäure]-[dl-sek.-butyl]-ester, [dl-sek.-Butyl]-[d-lactat] $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von d(+)-Milchsäureäthylester mit dl-sek.-Butylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 95° (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **1296**, 1937). — Kp_{12}: 65—67°. D_4^{-19}: 1,0313; D_4^{1}: 1,0170; $D_4^{15,4}$: 1,0015; D_4^{50}: 0,9617; $D_4^{74,7}$: 0,9395; $D_4^{88,5}$: 0,9241; D_4^{132}: 0,8780. $[\alpha]_D^{21,9}$: +9,51°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen −10,8° und 125,8° und λ = 435,9—670,8 $m\mu$: W., S., Sc.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 425 T; *C.* **1928** I, 1748.

d(+)-Milchsäureisobutylester, d(+)-Isobutyllactat $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d(−)-Milchsäure beim Erhitzen mit Isobutylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **1926**, 1933). — Flüssigkeit von erfrischendem Geruch. Kp_{13}: 73,1°. $D_4^{6,8}$: 0,9849; $D_4^{29,9}$: 0,9636; $D_4^{57,1}$: 0,9356; $D_4^{91,5}$: 0,9015; $D_4^{120,5}$: 0,8717; $D_4^{139,9}$: 0,8523 (W., S., Sc.). $[\alpha]_D^{29,1}$: +15,21°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 14,1° und 138,0° und λ = 435,9—670,8 $m\mu$: W., S., Sc.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 425 T; *C.* **1928** I, 1748.

d(+)-Milchsäure-tert.-butylester, d(+)-tert.-Butyllactat $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d(−)-Milchsäure durch Erwärmen mit tert.-Butylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 60—70° (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **1926**, 1934). — Kp_9: 46—47°. D_4^0: 0,9328; D_4^{16}: 0,9170; $D_4^{46,8}$: 0,8865; $D_4^{80,8}$: 0,8553; $D_4^{112,7}$: 0,8242; $[\alpha]_D^{26}$: +9,55°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 3° und 111,1° und λ = 435,9—670,8 $m\mu$: W., S., Sc.; vgl. W., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 425 T; *C.* **1928** I, 1748.

d(+)-Milchsäure-n-amylester, d(+)-n-Amyllactat $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Zinkammoniumsalz der d(−)-Milchsäure durch Erhitzen mit n-Amylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 611, 612). — Gelblich. $Kp_{21,5}$: 109,5—110,5°. $D_4^{13,9}$: 0,9717; $D_4^{21,3}$: 0,9638; $D_4^{56,8}$: 0,9297; D_4^{78}: 0,9090; $D_4^{117,5}$: 0,8711; $D_4^{139,5}$: 0,8500. $[\alpha]_D^{13,9}$: +12,49°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 13,9° und 127° und λ = 435,9—670,8 $m\mu$: W., S., Sc.

d(+)-Milchsäure-n-hexylester, d(+)-n-Hexyllactat $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 612). — Kp_{16}: 107—108°. $D_4^{6,0}$: 0,9682; $D_4^{16,6}$: 0,9553; $D_4^{44,9}$: 0,9298; $D_4^{81,5}$: 0,8969; $D_4^{119,3}$: 0,8630. $[\alpha]_D^{21,5}$: +11,64°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 6° und 107,6° für λ = 435,9—670,8 $m\mu$: W., S., Sc.

d(+)-Milchsäure-n-heptylester, d(+)-n-Heptyllactat $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_6\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.*

123, 613). — Kp_{10}: 117°. $D_4^{9,6}$: 0,9521; D_4^{34}: 0,9301; $D_4^{61,6}$: 0,9054; $D_4^{90,6}$: 0,8790; $D_4^{118,4}$: 0,8596; $D_4^{128,7}$: 0,8350. $[\alpha]_D^{10,3}$: + 11,17°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 10,3° und 128,9° für λ = 435,9—670,8 mμ: W., S., Sc.

d(+)-Milchsäure-n-octylester, d(+)-n-Octyllactat $C_{11}H_{22}O_3$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 614). — Kp_{11}: 137°. $D_4^{13,7}$: 0,9356; $D_4^{58,8}$: 0,8973; $D_4^{90,3}$: 0,8713; D_4^{111}: 0,8523; $D_4^{134,3}$: 0,8321. $[\alpha]_D^{17,6}$: + 9,32°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 17,6° und 134,1° für λ = 435,9—670,8 mμ: W., S., Sc.

d(+)-Milchsäure-n-nonylester, d(+)-n-Nonyllactat $C_{12}H_{24}O_3$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 615). — Kp_{20}: 153—154°. $D_4^{4,6}$: 0,9320; $D_4^{18,6}$: 0,9201; $D_4^{45,6}$: 0,8977; $D_4^{69,2}$: 0,8661; $D_4^{130,5}$: 0,8265. $[\alpha]_D^{29,4}$: + 8,52°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 4,8° und 128° für λ = 435,9—670,8 mμ: W., S., Sc.

d(+)-α-Methoxy-propionylchlorid, d(+)-O-Methyl-milchsäure-chlorid $C_4H_7O_2Cl$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus d(+)-α-Methoxy-propionsäure und Thionylchlorid anfangs in der Kälte, zuletzt bei 60° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2453). — Optisch nicht völlig einheitlich. Kp_{41}: 38—39°. D^{20}: 1,118. α_{687}^{20}: + 84,6°; α_{578}^{20}: + 101°; α_{546}^{20}: + 117° (l = 10 cm).

d(+)-α-Acetoxy-propionylchlorid, d(+)-Acetylmilchsäure-chlorid $C_5H_7O_3Cl$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COCl$. Ein optisch nicht völlig einheitliches Präparat zeigte Kp_{11}: 51—53°; D^0: 1,213; D^{18}: 1,19; D^{20}: 1,177; D^{50}: 1,154; $[\alpha]_{578}^{18}$: + 32,4° (unverd.) (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2454, 2456). Rotationsdispersion bei 0°, 18° und 50°: F., M.

d(+)-Milchsäureamid, d(+)-Lactamid $C_3H_7O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d(+)-Milchsäuremethylester durch Sättigen mit Ammoniak und mehrstündiges Aufbewahren (FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* **56**, 199). — Sehr hygroskopische Krystalle (aus Äther). F: 49—51°. $[\alpha]_{578}^{18}$: + 22,2° (Wasser; p = 1).

d(+)-α-Methoxy-propionamid, d(+)-O-Methyl-lactamid $C_4H_9O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von d(+)-α-Methoxy-propionylchlorid in Benzol bei 0° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2453). — Optisch nicht völlig einheitlich. F: 81°. D^{90}: 1,027. α_{578}^{90}: + 39,2°; α_{546}^{90}: + 44,3° (geschmolzen; l = 10 cm).

d(+)-α-Acetoxy-propionamid, d(+)-O-Acetyl-lactamid $C_5H_9O_3N$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei langsamem Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von d(+)-Acetylmilchsäure-chlorid in kaltem Äther (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2456). — Optisch nicht völlig einheitlich. F: 67°. D^{77}: 1,117. α_{578}^{77}: + 17,0°; α_{546}^{77}: + 19.1° (geschmolzen; l = 10 cm).

c) ***Optisch-aktive Milchsäure-Derivate unbekannter sterischer Zugehörigkeit.*** Thiomilchsäuren, Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäuren, Thiodilactylsäuren und Dithiodilactylsäuren von gleicher Drehungsrichtung (s. u. und H 3, 295) (HOLMBERG, *Ark. Kemi* **8** [1921], Nr. 8, S. 14, 17) sowie Thiomilchsäuren, S-Äthyl-thiomilchsäuren, S-Carboxymethyl-thiomilchsäuren von gleicher Drehungsrichtung (s. u.) (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 59, 65) besitzen übereinstimmende Konfiguration. Konfigurative Zusammenhänge bestehen ferner zwischen den S-Aminoformyl-thiomilchsäuren und den S-Cyan-thiomilchsäuren von entgegengesetzter Drehungsrichtung (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 120) und vielleicht auch zwischen α-Cyanselen-propionsäuren und Diselenodilactylsäuren entgegengesetzter Drehungsrichtung (FR., *J. pr.* [2] **123**, 132).

Rechtsdrehende α-Mercapto-propionsäure, (+)-Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$ = $CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehender α-Äthylxanthogen-propionsäure mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 2). Beim Erhitzen von (+)-Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 13; *C.* **1922** III, 430). — Kp_{16}: 95—100°; $[\alpha]_D^{20}$: + 19,90° (unverd.) (L., M.). — Liefert beim Behandeln mit Luft in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid (+)-Dithiodilactylsäure (H.). Gibt bei der Oxydation mit Bromwasser rechtsdrehende α-Sulfo-propionsäure (L., M., *J. biol. Chem.* **60**, 2). Liefert in alkal. Lösung mit Äthylbromid (+)-S-Äthyl-thiomilchsäure, mit Chloressigsäure (+)-S-Carboxymethyl-thiomilchsäure (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 65). — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —4,4° (Wasser; c = 36, bezogen auf freie Säure) (L., M., *J. biol. Chem.* **63**, 91). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: + 4,9° (Wasser; c = 43, bezogen auf freie Säure) (L., M., *J. biol. Chem.* **63**, 91).

Linksdrehende α-Mercapto-propionsäure, (—)-Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$ = $CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$ (H 295). Liefert beim Behandeln mit Äthylbromid in alkal. Lösung (—)-S-Äthyl-thiomilchsäure (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 59, 60).

Rechtsdrehende α-Äthylmercapto-propionsäure, (+)-S-Äthyl-thiomilchsäure $C_5H_{10}O_2S = CH_3\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem (+)-α-Phenäthylaminsalz der (+)-Dithiodilactylsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser und nachfolgende Umsetzung mit Äthylbromid in alkal. Lösung (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 61). — $[\alpha]_D^{21}$: $+141,1^0$ (absol. Alkohol; c = 6). — Geschwindigkeit der Racemisierung in natronalkalischer Lösung bei 90^0: F., Dissert., S. 62.

Linksdrehende α-Äthylmercapto-propionsäure, (—)-S-Äthyl-thiomilchsäure $C_5H_{10}O_2S = CH_3\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von (—)-Thiomilchsäure mit Äthylbromid in alkal. Lösung (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 59). Aus inakt. S-Äthylthiomilchsäure durch Spaltung mit Hilfe von Brucin in wäßr. Lösung (F., Dissert., S. 58). — Flüssigkeit. Nimmt an der Luft Wasser auf. Kp_{12}: 123^0. $[\alpha]_D^{21}$: $-111,4^0$ (Wasser; c = 6), $-140,8^0$ (absol. Alkohol; c = 6), $-142,1^0$ (absol. Alkohol; c = 3), $-142,1^0$ (Aceton; c = 6), $-148,1^0$ (Essigester; c = 6). — Wird in wäßr. Lösung bei 90^0 nicht merklich racemisiert; Geschwindigkeit der Racemisierung in salzsaurer, in teilweise neutralisierter und in barytalkalischer Lösung bei 90^0: F., Dissert., S. 61. — $Ba(C_5H_9O_2S)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_5H_{10}O_2S + 3\,H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 131,5—133^0 (unkorr.). $[\alpha]_D$: $-46,4^0$ (absol. Alkohol; c = 10).

(+)-S-Aminoformyl-thiomilchsäure $C_4H_7O_3NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender α-Rhodan-propionsäure oder deren Kaliumsalz durch mehrtägige Einw. von verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 117, 120). — Prismen (aus Wasser). F: 117^0 (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: $+94,7^0$ (Wasser; c = 4), $+95,5^0$ (0,5n-Salzsäure).

(—)-S-Aminoformyl-thiomilchsäure $C_4H_7O_3NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Rhodan-propionsäure durch Einw. von verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 120). — Krystalle (aus Wasser). F: 117^0 (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: $-94,0^0$ (Wasser; c = 3,8).

Rechtsdrehende α-Rhodan-propionsäure, (+)-S-Cyan-thiomilchsäure $C_4H_5O_2NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der d(+)-α-Brom-propionsäure und Kaliumrhodanid in wenig Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 116). — Krystalle (aus Toluol). F: 50—53^0. $[\alpha]_D^{25}$: $+54,2^0$ (Alkohol; c = 3,3). — Liefert bei der Einw. von verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (—)-S-Aminoformyl-thiomilchsäure. — $KC_4H_4O_2NS$. $[\alpha]_D^{25}$: $+58,3^0$ (Wasser; c = 5,3).

Linksdrehende α-Rhodan-propionsäure, (—)-S-Cyan-thiomilchsäure $C_4H_5O_2NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der l(—)-α-Brom-propionsäure und Kaliumrhodanid in wenig Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 115). — Tafeln (aus Chloroform). F: 51—53^0. $[\alpha]_D^{25}$: $-55,0^0$ (Alkohol; c = 3,2). — Wandelt sich bei mehrtägigem Aufbewahren in salzsaurer Lösung in (+)-S-Aminoformylthiomilchsäure um; Geschwindigkeit dieser Reaktion in reinem Wasser, in Salzsäure verschiedener Konzentration und bei Gegenwart von Kaliumchlorid in wäßr. Lösung bei 25^0: F., *J. pr.* [2] **123**, 124. Racemisierung in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Kaliumrhodanid oder Kaliumchlorid: F., *J. pr.* [2] **123**, 126. — $KC_4H_4O_2NS$. Nadeln. $[\alpha]_D^{25}$: $-58,2^0$ (Wasser; c = 5,4) (F., *J. pr.* [2] **123**, 116).

Rechtsdrehende α-Äthylxanthogen-propionsäure, (+)-S-Thiocarbäthoxythiomilchsäure $C_6H_{10}O_3S_2 = CH_3\cdot CH(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der l(—)-α-Brom-propionsäure und Kaliumäthylxanthogenat in wäßr. Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 2). — $[\alpha]_D^{20}$: $+38,5^0$ (Äther; c = 4,7), $+55,5^0$ (Wasser; c = 5) (L., M., *J. biol. Chem.* **60**, 2; **63**, 91). — Gibt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (+)-Thiomilchsäure (L., M. *J. biol. Chem.* **60**, 2). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: $+20,9^0$ (Wasser; c = 14) (L., M., *J. biol. Chem.* **63**, 91).

(+)-Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure, „d-Trithiocarbondilactylsäure" $C_7H_{10}O_4S_3 = CS[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Spaltung von racem. Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure (S. 211) mit Hilfe von (+)-α-Phenäthylamin (HOLMBERG, *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 11, 16; *C.* **1922** III, 430; vgl. a. H., *Ph. Ch.* [A] **137**, 21). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 136—$136,5^0$ bei raschem Erhitzen (H.). Die bei 25^0 gesättigte wäßrige Lösung enthält 10,55 g/l (H.). $[\alpha]_D^{20}$: $+167,4^0$ (Aceton; c = 6), $+166,1^0$ (absol. Alkohol; c = 6), $+187,9^0$ (Essigester; c = 6) (H.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad 5-Methyl-rhodanin $\begin{array}{l}\quad OC\text{——}NH \\ CH_3\cdot HC\cdot S\cdot CS\end{array}$ und (+)-Thiomilchsäure (H.). Beim Erwärmen mit Anilin in Wasser auf dem Wasserbad entsteht 3-Phenyl-5-methyl-rhodanin (KALLENBERG, *B.* **50** [1917], 95). — Saures Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: $+80,9^0$ (Wasser; c = 1,9, bezogen auf freie Säure) (H.). — Neutrales Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: $+50,6^0$ (Wasser; c = 1,7, bezogen auf freie Säure) (H.).

(—) - Thiocarbonyl - bis - thiomilchsäure, „l-Trithiocarbondilactylsäure" $C_7H_{10}O_4S_3$ = CS[S·CH(CH_3)·CO_2H]$_2$. *B.* Durch Spaltung von racem. Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure (S. 211) mit Hilfe von (—)-α-Phenäthylamin (HOLMBERG, *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 10, 12, 16; *C.* **1922** III, 430). — F: 136—136,5°. Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 10,62 g/l. $[\alpha]_D^{20}$: —167,8° (Aceton; c = 6), —109° (Wasser; c = 0,9).

Rechtsdrehende α-Carboxymethylmercapto-propionsäure, (+)-S-Carboxymethyl-thiomilchsäure $C_5H_8O_4S$ = $HO_2C·CH_2·S·CH(CH_3)·CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von (+)-Thiomilchsäure mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 65). — Tafeln (aus Benzol). F: 77—79° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: +106,8° (Wasser; c = 6), +163,8° (absol. Alkohol; c = 6), +142,5° (Aceton; c = 6), +166,2° (Essigester; c = 6). — Wird in neutraler Lösung bei 90° nicht merklich racemisiert; Geschwindigkeit der Racemisierung in salzsaurer, teilweise neutralisierter oder alkalischer Lösung bei 90°: F., Dissert., S. 66, 106, 115.

Linksdrehende Diäthylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, linksdrehende α.α'-Thio-dipropionsäure, (—)-Thiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S$ = S[CH(CH_3)·CO_2H]$_2$ (H 295). Bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd entsteht inaktive α.α'-Sulfon-di-propionsäure (S. 211) (LOVÉN, AHLBERG, *B.* **54**, 228).

Rechtsdrehende Diäthylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, rechtsdrehende α.α'-Sulfon-di-propionsäure $C_6H_{10}O_6S$ = SO_2[CH(CH_3)·CO_2H]$_2$. *B.* Durch Spaltung von inakt. α.α'-Sulfon-di-propionsäure mit Hilfe von Cinchonin (BACKER, MEIJER, *R.* **46**, 214). — $[\alpha]_D$: +108° (Äther; c = 0,2), +71° (Wasser; c = 0,33). Rotationsdispersion in wäßr. Lösung: B., M. — Ist in äther. Lösung ziemlich beständig. Geschwindigkeit der Racemisierung der freien Säure in wäßr. Lösung bei 0° und 20° und des Kaliumsalzes in wäßr. Lösung bei 18°: B., M. — $(NH_4)_2C_6H_8O_6S$. Krystalle. $[\alpha]_D$: +3,3° (Wasser; c = 2,4). — $KC_6H_9O_6S$. $[\alpha]_D$: +38,5° (Wasser; c = 0,2). — $K_2C_6H_8O_6S$. Ist in wäßr. Lösung schwach rechtsdrehend.

Rechtsdrehende Diäthyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure, (+)-Dithiodilactylsäure, (+)-Dithiodimilchsäure $C_6H_{10}O_4S_2$ = S_2[CH(CH_3)·CO_2H]$_2$ (H 295). *B.* Entsteht in stark racemisierter Form bei der Oxydation von rechtsdrehender Thiomilchsäure mit Luft in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid in mit Kalilauge neutralisierter Lösung (HOLMBERG, *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 14, 16; *C.* **1922** III, 430). — Bei der Reduktion des (+)-α-Phenäthylaminsalzes mit Natriumamalgam und Wasser und nachfolgender Umsetzung mit Äthylbromid in alkal. Lösung erhält man (+)-S-Äthyl-thiomilchsäure (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 61).

Rechtsdrehende α-Cyanselen-propionsäure, (+)-α-Selencyan-propionsäure $C_4H_5O_2NSe$ = CH_3·CH(Se·CN)·CO_2H. *B.* Durch Einw. von Kaliumselenocyanat auf das Kaliumsalz der d(+)-α-Brom-propionsäure in Wasser bei Zimmertemperatur (FREDGA, *J. pr.* [2] **121**, 60). Bildung durch optische Spaltung der inakt. Säure mit Hilfe von Strychnin: F. — Ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend, in salzsaurer Lösung schwach linksdrehend; die Drehung der salzsauren Lösung nimmt beim Aufbewahren infolge Umwandlung in nicht näher beschriebene linksdrehende Diselenodilactylsäure stark zu; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: F., *J. pr.* [2] **121**, 67. — $KC_4H_4O_2NSe$. Krystallisiert aus heißem Alkohol zunächst in Nadeln und wandelt sich beim Erkalten in tetraederähnliche Krystalle um. $[\alpha]_D$: +65° (Wasser). — Strychninsalz $C_4H_5O_2NSe + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Krystalle.

Linksdrehende α-Cyanselen-propionsäure, (—)-α-Selencyan-propionsäure $C_4H_5O_2NSe$ = CH_3·CH(Se·CN)·CO_2H. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der l(—)-α-Brom-propionsäure und Kaliumselenocyanat in wenig Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 130). — Tafeln (aus Chloroform). F: 90—91°. $[\alpha]_D^{25}$: —11,2° (Wasser; c = 3,7), —14,2° (Wasser; c = 1,9), —58,1° (Alkohol; c = 3,8). —33,8° (Aceton; c = 3,7), —51,7° (Essigester; c = 3,7), +0,4° (1 n-Salzsäure; c = 3,6). — Bei längerem Aufbewahren einer Lösung in 4 n-Salzsäure entsteht (+)-Diselenodilactylsäure. — $KC_4H_4O_2NSe$. Nadeln (aus Alkohol); das reine aktive Salz ist beständig; teilweise inaktivierte Präparate gehen bei Berührung mit der Mutterlauge in tetraederähnliche Krystalle über. $[\alpha]_D^{25}$: —67,1° (Wasser).

Rechtsdrehende Diäthyldiselenid-α.α'-dicarbonsäure, (+)-Diselenodilactylsäure $C_6H_{10}O_4Se_2$ = Se_2[CH(CH_3)·CO_2H]$_2$. *B.* Bei längerem Aufbewahren einer Lösung von linksdrehender α-Cyanselen-propionsäure in 4 n-Salzsäure (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 132). Aus linksdrehender α-Selenin-propionsäure durch Einw. von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure (BACKER, VAN DAM, *R.* **48**, 1297, 1298). — Nadeln. F: 43—45° (F.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther (F.). Läßt sich nicht umkrystallisieren (F.). $[\alpha]_D^{25}$: +251,2°; $[\alpha]_D^{20}$: +261,3° (Wasser; c = 2,4) (F.); $[M]_D$: +932° (freie Säure in Wasser), —85° (neutrale Salze in Wasser) (B., VAN D.). — Beim Aufbewahren wäßriger und salzsaurer Lösungen der freien Säure sowie von wäßr. Lösungen der Salze erfolgt keine Racemisierung (B., VAN D.); über Drehungsänderungen in Gegenwart von Diselenodiglykolsäure vgl. F. Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd linksdrehende α-Selenin-propionsäure (B., VAN D.). — Bariumsalz. Amorph (F.). [OSTERTAG]

d) ***Inakt. α-Oxy-propionsäure, dl-Milchsäure,*** meist schlechthin ***Milchsäure*** genannt $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 268; E I 102).

Vorkommen.

Kritik älterer Angaben über das Vorkommen in Pflanzen: FRANZEN, STERN, *H.* **115**, 275. dl-Milchsäure findet sich in der Zuckerrohrmelasse (NELSON, *Am. Soc.* **51**, 2810). Im Hornmohn (Glaucium luteum Scop.) (SCHMALFUSS, *H.* **131**, 167; SCH., KEITEL, *H.* **138**, 157). In geringer Menge in Äpfeln (FRANZEN, HELWERT, *H.* **127**, 34) und in Kirschen (Prunus avium) (FR., HE., *H.* **122**, 78). In sehr geringer Menge in dem Fruchtmus von Tamarindus indica (KAISER, *Z. ang. Ch.* **37**, 809, 1013). Im Heidelbeersaft (KAISER). Als Magnesiumsalz wurde Milchsäure in Bucheckern (VAN KAMPEN, *Bio. Z.* **187**, 181), in Himbeerblättern (FR., STERN, *H.* **115**, 270; **129**, 315) und in Brombeerblättern (FR., KEYSSNER, *H.* **116**, 166; **129**, 315) sowie in Sojabohnen und Baumwollsamen (VAN K.) nachgewiesen.

dl-Milchsäure findet sich ferner: Im wäßr. Extrakt des Regenwurms (Lumbricus terrestris) (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **75**, 321; *C.* **1922** III, 736). Im Muskelschlauch der Seewalze (Holothuria tubulosa) (A., HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* **80**, 169; *C.* **1924** I, 1817). In den Muskeln des Tintenfisches Eledone moschata (A., HOLTZ, KU., *Z. Biol.* **80**, 159; *C.* **1924** I, 1816). Im Fleisch des Neunauges (Petromyzon fluviatilis L.) (FLÖSSNER, KU., *Z. Biol.* **82**, 305; *C.* **1925** I, 1217).

Bildung.

Biochemische Bildung von dl-Milchsäure. Ausführliche Angaben über die Bildung von Milchsäure bei der homofermentativen und der heterofermentativen Milchsäure-Gärung sowie bei den Coli- und Aerogenes-Gärungen s. bei A. J. KLUYVER, *Ergebn. Physiol.* **4** [1935], S. 241; K. BERNHAUER, H. KNOBLOCH in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 2267, 2272. Über Milchsäure-Bakterien vgl. KLÖCKER, Die Gärungsorganismen [Berlin-Wien 1924], S. 375; F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VII [Berlin-Wien 1931], S. 757; VAN STEENBERGE, *Ann. Inst. Pasteur* **34**, 803, 854; *C.* **1921** I, 297; SCHWEIZER, *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **13**, 293; *C.* **1923** I. 1094; DEMETER, *Milchwirtsch. Forsch.* **8**, 201, 268, 285; *C.* **1929** II, 2273. Chemische Leistungen der Milchsäure-Bakterien: VAN ST., *Ann. Inst. Pasteur* **34**, 846; *C.* **1921** I, 297. Über die Bildung von Milchsäure aus Glucose bei der Einw. von lebenden Kulturen und Trockenpräparaten von Bac. casei ε unter verschiedenen Bedingungen vgl. VIRTANEN, *H.* **138**, 136; **143**, 73; V., WICHMANN, LINDSTRÖM, *H.* **166**, 24, 27, 31, 34; V., KARSTRÖM, *H.* **174**, 1; vgl. a. NILSSON, SANDBERG, *Bio. Z.* **174**, 109. Phosphorylierung bei der Milchsäuregärung durch Trockenpräparate von Bac. casei ε: V., *H.* **138**, 138; **143**, 73; V., KA., *H.* **174**, 15. Bildung von Milchsäure bei der Einw. von Bac. Delbrücki sowie von Fermentpräparaten daraus auf Magnesium-Hexosediphosphat-Lösung: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **207**, 259; TYCHOWSKI, KO., *Bio. Z.* **209**, 138. Über die Bildung von dl-Milchsäure neben l(+)-Milchsäure oder neben d(−)-Milchsäure durch Milchsäure-Gärung s. bei diesen (S. 183 und 186). Vergärung von Lactose zu Milchsäure in Gegenwart geringer Mengen Meerwasser: RICHET, FAGUET, *C. r.* **189**, 219; in Gegenwart geringer Mengen Harnstoff und Milch: RI., LE BER, *C. r.* **175**, 1022; in Nährlösungen von verschiedener Acidität und verschiedenem Pepton-Gehalt: BACHRACH, CARDOT, *C. r. Soc. Biol.* **86**, 584, 1127; *C.* **1922** I. 1414; **1922** III, 927. Einfluß des Sauerstoffs auf die bakterielle Milchsäuregärung: MEYERHOF, FINKLE, *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 157; *C.* **1925** II, 1609.

Über die Bildung von dl-Milchsäure, der vielleicht etwas d(−)-Milchsäure beigemengt ist (NEUBERG, GORR, *Bio. Z.* **173**, 481), bei der Vergärung von d-Glucose durch Bact. coli unter verschiedenen Bedingungen vgl. GREY, *Pr. roy. Soc.* [B] **90** [1919], 85, 90, 97; **91** [1920], 296; GREY, YOUNG, *Pr. roy. Soc.* [B] **92** [1921], 137, 143; VIRTANEN, KARSTRÖM, BÄCK, *H.* **151**, 241; V., SIMOLA, *H.* **163**, 288, 295; NEUBERG, GORR, *Bio. Z.* **173**, 480; KAY, *Biochem. J.* **20**, 324. Milchsäure entsteht auch bei der Einw. von Bact. coli und von Bac. lactis aerogenes auf das Natrium- oder Calciumsalz der Hexosemonophosphorsäure (Robison-Ester) (MANNING, *Biochem. J.* **21**, 352; KAGEURA, *Bio. Z.* **190**, 184), sowie bei der Vergärung des Natriumsalzes der Hexosediphosphorsäure (Harden-Young-Ester) durch Bact. coli (MANNING). Neben Essigsäure und Kohlendioxyd bei der Vergärung von Arabinose und Xylose durch Lactobacillus pentosus n. sp. und einige Erreger des Lactobacillus pentoaceticus-Typs sowie bei der Vergärung von Arabinose durch Lactobacillus arabinosus (FRED, PETERSON, ANDERSON, *J. biol. Chem.* **48**, 402, 408). Einfluß von Insulin auf die Milchsäure-Bildung bei der Vergärung von d-Glucose durch Lactobacillus bulgaricus oder Lactobacillus acidophilus: NOYES, ESTILL, *Pr. nation. Acad. USA.* **10**, 415; *C.* **1925** I, 683. Über die Bildung von Milchsäure bei der Vergärung von Glucose durch Cramant-Hefe vgl. AUBEL, GENEVOIS, SALABARTAN, *C. r.* **182**, 989; AUBEL, *C. r.* **188**, 578. Zur biochemischen Bildung von dl-Milchsäure aus Zuckern vgl. a. VALEUR, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 252; *C.* **1921** III, 718.

dl-Milchsäure entsteht aus Methylglyoxal bei der Dismutation in wäßr. Lösung durch frische Kulturen sowie Aceton-Trockenpräparate von Bac. Delbrücki und durch Bac. lactis aerogenes (NEUBERG, SIMON, *Bio. Z.* **186**, 333, 336), durch Lactobacillus S. 48a, 3 und Bac. propionicus (N., GORR, *Bio. Z.* **166**, 484, 486), durch Bact. coli (N., G., *Bio. Z.* **162**, 493), durch Bact. pasteurianum (G., PERLMANN, *Bio. Z.* **174**, 437), durch Mucor stolonifer und Kahmhefe (N., SI., *Bio. Z.* **200**, 471), durch gemahlene Erbsen und Fermentpräparate daraus (N., G., *Naturwiss.* **14**, 439; *C.* **1926** II, 235; *Bio. Z.* **171**, 479), durch gemahlene Bohnen und Lupinen sowie Fermentpräparate daraus (N., G., *Bio. Z.* **173**, 359) und durch Brei und Preßsaft aus grünen Blättern (N., KOBEL, Stoklasa-Festschrift [Berlin 1928], S. 273; *C.* **1928** II, 2478; BAYO, *Bio. Z.* **213**, 498). Über die Bildung durch biochemische Dismutation von Methylglyoxal vgl. a. M. KOBEL, C. NEUBERG in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 1310, 1314. Aus Brenztraubensäure erhält man dl-Milchsäure bei der Einw. von Bac. proteus vulgaris oder Bact. coli (CAMBIER, AUBEL, *C. r.* **175**, 72; vgl. a. AUBEL, SALABARTAN, *C. r.* **180**, 1784). Zur Bildung von dl-Milchsäure im Kaninchenorganismus nach Injektion von Brenztraubensäure (MAYER, *Bio. Z.* **40**, 441; **55**, 3; E I **3**, 102) vgl. OTANI, *H.* **143**, 236.

Zur Bildung von Milchsäure bei den technischen Gärungen, Silage, Sauerkrautgärung usw. vgl. A. HESSE in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 1297; BRUNKOW, PETERSON, FRED, *Am. Soc.* **43**, 2252; K. SCHMIDT, *Landw. Jb.* **63**, 776; *C.* **1926** II, 837; vgl. a. HENGLEIN, *Ch. Z.* **58** [1934], 869; GUTERMANN, *Ch. Z.* **58**, 945; SCHEFFER, *Z. ang. Ch.* **49** [1936], 686. Über Milchsäure-Bildung bei der Vergärung von in Wasser suspendiertem Mehl sowie von Brotteig und Zwiebackteig durch Bäckerhefe vgl. JOHNSON, *Cereal Chem.* **2**, 355, 357, 360; *C.* **1926** I, 2261.

Bei den nachstehend aufgeführten biochemischen Bildungen, die mit Ausnahme der von Mannit ausgehenden Gärungen nur geringe Mengen Milchsäure liefern, ist die Milchsäure meist nicht isoliert worden, und es ist daher nicht zu ermitteln, ob es sich um dl-Milchsäure oder eine der beiden aktiven Formen handelt. Bei der Vergärung von Zuckerrübensaft durch „mannitbildende" Milchsäure-Bakterien (MEZZADROLI, *Chim. et Ind.* **17**, Sonder-Nr., S. 678C; *C.* **1927** II, 1765). Bei der Einw. von Micrococcus ovalis auf Kohlenhydrate (KENDALL, HANER, *J. infect. Diseases* **35**, 75; *Ber. Physiol.* **28**, 473; *C.* **1925** I, 1089). Aus d-Glucose unter der Einw. eines aus dem Pariser Leitungswasser isolierten Bacteriums; hierbei entsteht intermediär Brenztraubensäure (AUBEL, *C. r.* **176**, 332). Bei der Vergärung von Xylose, Glucose, Saccharose oder Kartoffelstärke durch Bacillus acetoaethylicus (ARZBERGER, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **44**, 469), bei der Vergärung von d-Glucose durch Bact. xylinum (HAEHN, *Dtsch. Essigind.* **33** [1929], 386; HAEHN, ENGEL, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **79** [1929], 184) und durch Azotobacter Chroococcum (RANGANATHAN, NORRIS, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 86; *C.* **1928** I, 2266), von Salicin durch Lactobacillus pentoaceticus n. sp. (FRED, PET., DARENPORT, *J. biol. Chem.* **42**, 186), von Glykol durch Bact. coli in Gegenwart von Formiaten (GREY, *Pr. roy. Soc.* [B] **96**, 160; *C.* **1924** I, 2786), von Glycerin durch Lactobacillus pentoaceticus n. sp. (FRED, PET., DA., *J. biol. Chem.* **42**, 186), durch Bact. tartarophthorum (MÜLLER-THURGAU, OSTERWALDER, *Landw. Jb. Schweiz* **1919**, 342; *C.* **1920** II, 90) sowie durch coliforme Organismen in Gegenwart von Formiaten (GREY, *Pr. roy. Soc.* [B] **96**, 157; *C.* **1924** I, 2786). In größerer Menge neben anderen Produkten bei der Vergärung von Mannit durch Bact. coli (GREY, *Pr. roy. Soc.* [B] **90** [1919], 90), durch Lactobacillus pentoaceticus n. sp. (FRED, PET., DA., *J. biol. Chem.* **39** [1919], 379; **42**, 186; PET., FRED, *J. biol. Chem.* **41**, 443) sowie durch „mannitbildende" Bakterien aus Getreide (STILES, PET., FRED, *J. biol. Chem.* **64**, 650). In geringer Menge bei der Vergärung von Inosit durch Bac. lactis aerogenes (HARDEN, zit. bei HEWITT, STAEBBEN, *Biochem. J.* **15**, 665). Neben Brenztraubensäure bei längerer Einw. von Aspergillus niger auf Calciumpropionat-Lösungen bei 32° (WALKER, COPPOCK, *Soc.* **1928**, 806). Bei der Vergärung von Malonsäure oder Bernsteinsäure durch Bact. coli in Gegenwart von Calciumformiat (GREY, *Pr. roy. Soc.* [B] **96**, 160, 166; *C.* **1924** I, 2786). Über die biochemische Bildung von Milchsäure aus Malonsäure, Bernsteinsäure oder l-Weinsäure in der Leber des normalen und des pankreasdiabetischen Hundes vgl. NARITA, *Bio. Z.* **164**, 250. Bei der Einw. von Hefe auf Natriumfumarat (H. MÜLLER, *Helv.* **5**, 164). In Gegenwart von Calciumcarbonat bei der anaeroben Vergärung von Gluconsäure und Zuckersäure durch Bact. coli und Bac. lactis aerogenes sowie von Glucuronsäure durch Bact. coli (KAY, *Biochem. J.* **20**, 324, 326). Über die Bildung aus Brenztraubensäure durch Einw. der Fermente des Muskelgewebes vgl. UTEWSKI, *Bio. Z.* **215**, 410.

Rein chemische Bildungen von dl-Milchsäure. Neben Acetaldehyd und anderen Produkten beim Behandeln von β.β.β-Trichlor-isopropylalkohol mit konz. Soda-Lösung (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 49). Aus Methylglyoxal in neutraler Lösung bei Einw. von geringen Mengen Blausäure (MEYERHOF, *Bio. Z.* **159**, 440). In 2 n-Natronlauge verläuft die Bildung von Milchsäure aus Methylglyoxal bei Zimmertemperatur innerhalb von 20 Stdn. praktisch vollständig (KUHN, HECKSCHER, *H.* **160**, 137). Einfluß der Hydroxylionen-Konzentration und der Reaktionsdauer auf die Umwandlung von Methylglyoxal in Milchsäure: K., HECK.,

H. **160**, 136; FRIEDEMANN, *J. biol. Chem.* **73**, 333; ARIYAMA, *J. biol. Chem.* **77**, 366, 368; BERNHAUER, GÖRLICH, *Bio. Z.* **212**, 459. Einfluß der Alkali-Konzentration auf die Milchsäure-Bildung bei der Einw. von Kalilauge bei 25° und 50° auf dl-Glycerinaldehyd: EVANS, HASS, *Am. Soc.* **48**, 2709; auf Dioxyaceton: Ev., CORNTHWAITE, *Am. Soc.* **50**, 487; auf d-Galaktose und auf d-Glucose: Ev., EDGAR, HOFF, *Am. Soc.* **48**, 2666, 2669; bei 25°, 50° und 75° auf d-Mannose: Ev., O'DONNELL, *Am. Soc.* **50**, 2544, 2550; auf d-Fructose: Ev., HUTCHMAN, *Am. Soc.* **50**, 1497, 1498. Abhängigkeit der Milchsäure-Bildung bei der Einw. von Natronlauge, Soda-Lösung bzw. Barytwasser auf d-Glucose, d-Fructose, Invertzucker und Rohrzucker von Temperatur, Zucker- und Alkali-Konzentration und Reaktionsdauer: WINDISCH, KOLBACH, RUCKDESCHEL, *Wschr. Brau.* **44**, 410, 417, 429, 441; *C.* **1928** I, 124. Über die Bildung von Milchsäure aus d-Glucose, d-Fructose, Invertzucker oder Saccharose bei Einw. von Calciumhydroxyd oder Calciumcarbonat bei Temperaturen zwischen 165° und 235° unter Druck vgl. WOLF, *Bio. Z.* **210**, 462. Zur Bildung beim Erhitzen von d-Glucose in alkal. Lösung vgl. a. FISCHLER, TÄUFEL, SOUCI, *Bio. Z.* **208**, 207. Zur Bildung aus d-Fructose oder Maltose in gesättigtem Baryt- oder Kalkwasser unter der Einw. des Sonnenlichts bei Temperaturen bis 45° vgl. JACOBSOHN, *Bio. Z.* **215**, 219. Milchsäure entsteht als Hauptprodukt bei der Druckerhitzung von Cellulose mit wäßr. Alkalilauge auf Temperaturen über 200° (F. FISCHER, SCHRADER, *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 118; *C.* **1924** I, 2421). Geringe Mengen Milchsäure erhält man bei der Oxydation von Glucose in verdünnter wäßriger Lösung bei Gegenwart von Tierkohle (BOLCATO, *Boll. Soc. ital. Biol.* **2**, 886; *C.* **1929** II, 2771). Zur chemischen Bildung von dl-Milchsäure aus Zuckern vgl. ferner VALEUR, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 252; *C.* **1921** III, 718.

Darstellung und Reinigung.

Ausführliche Angaben über die technische Darstellung von Milchsäure durch Gärung: A. SANDER in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VII [Berlin-Wien 1931], S. 584; A. HESSE in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 1296. Technische Darstellung durch Vergärung von Glucose durch Bac. acidificans longissimus (Bac. Delbrücki): SCHAPOSCHNIKOW, MANTEUFEL, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1923**, Nr. 7, S. 17; **1927**, Nr. 18, S. 27; *C.* **1927** II, 1712, 1713; durch Vergärung von Zuckerrohrmelasse mit Bac. Delbrücki: v. SAITCEW, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **72**, 5; *C.* **1927** II, 2723. Gewinnung von Milchsäure aus Maiskolben durch Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure unter Druck und anschließende Vergärung durch Lactobacillus pentoaceticus: FRED, PETERSON, *J. ind. Eng. Chem.* **13**, 212; *C.* **1921** IV, 511. Zur technischen Darstellung aus Holzzuckerrückständen durch Vergärung mit Milchsäurebakterien vgl. MARTEN, Mitarb., *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1162; *C.* **1927** II, 2631. Gewinnung aus Eindampfrückständen von vergorenen Maischen durch Neutralisation mit Kalk und Extraktion des Calciumlactats mit Methanol: I. G. Farbenind., D.R.P. 472914; *Frdl.* **16**, 261.

Über den Gehalt von Handelsmilchsäure an Lactylmilchsäure vgl. DIETZEL, KRUG, *B.* **58**, 1310; *Ar.* **1926**, 130; EDER, KUTTER, *Helv.* **9**, 577. Über das Vorkommen von Mannit in käuflicher Milchsäure vgl. MEZZADROLI, *Chim. et Ind.* **17** [1927], Sonder-Nr., S. 678. Reinigung durch Mischen von Rohmilchsäure mit einem adsorbierend wirkenden Stoff und Extraktion des erhaltenen Pulvers mit Äther: v. WÜLFING, D.R.P. 446865; *C.* **1927** II, 1078; *Frdl.* **15**, 138. Reinigung über das Magnesiumsalz: SCHATZKES, D.R.P. 402785; *Frdl.* **14**, 282; C. H. BOEHRINGER Sohn, D.R.P. 444956; *C.* **1927** II, 740; *Frdl.* **15**, 1720.

Physikalische Eigenschaften.

Viscosität bei 20°: KRUEGER, *Ph. Ch.* **109**, 447; VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 10; *Phys. Z.* **25**, 572; *C.* **1925** I, 617. Doppelbrechung der rotierenden Flüssigkeit: K.; V., W. Ultraviolett-Absorptionsspektrum und Beugung von Röntgenstrahlen s. S. 195.

Löslichkeitsdiagramm des Systems Anilin-Milchsäure-Wasser bei 0° und 20°: ANGELESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **7**, 74; *C.* **1926** I, 2286; des Systems o-Toluidin-Milchsäure-Wasser bei 20° und 30°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **9**, 19; *C.* **1928** I, 3. Obere kritische Lösungstemperaturen im System Milchsäure-Anilin-Wasser: A., *Bulet. Soc. chim. România* **7** [1925], 76. Untere kritische Lösungstemperaturen im System Milchsäure-o-Toluidin-Wasser: A., *Bulet. Soc. chim. România* **9** [1927], 21. Verteilung von Milchsäure zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 229; zwischen Wasser und Äther: EGE, *Bio. Z.* **184**, 478; BEHRENS, *Fr.* **69**, 102; SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 622; JOHNSON, *Cereal Chem.* **2** [1925], 351; zwischen Wasser und Anilin bei 20°: ANGELESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **7**, 74; zwischen Wasser und o-Toluidin bei 30°: A., *Bulet. Soc. chim. România* **9**, 20; zwischen Isoamylalkohol und Natronlauge verschiedener Konzentration: MURRAY, *J. biol. chem.* **56**, 581. Verteilung von reiner (anhydridfreier) und käuflicher Milchsäure zwischen Wasser und Isoamylalkohol bei 20° sowie von reiner Milchsäure zwischen Wasser und Äther bei Temperaturen von 0—25°, zwischen 0,5 n-Schwefelsäure und Äther bei 20° und zwischen 0,5 n-Schwefelsäure und Isoamylalkohol bei 20°: DIETZEL, ROSENBAUM, *Bio. Z.* **185**, 279; vgl. BEHRENS,

Bio. Z. **189**, 348. Löslichkeit von Wismut(III)-oxyd und Wismut(III)-nitrat in 1 n-Milchsäure-Lösung: H. MÜLLER, KÜRTHY, *Bio. Z.* **147**, 389. Ausflockende Wirkung von Milchsäure auf Arsen(III)-sulfid-Sol: OSTWALD, *Koll.-Z.* **40**, 205; *C.* **1927** I, 573; auf Mastix-Sol: SCHILOW, *Ph. Ch.* **100**, 436; auf Casein- und Edestin-Lösungen: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* **38**, 239; *C.* **1926** I, 3307; auf verschiedene Eiweiß-Sole: CIKÁNEK, HAVLÍK, KUBÁNEK, *Bio. Z.* **145**, 100; REINER, PLUHÁŘ, HÁNYŠ, *Bio. Z.* **171**, 157. Einfluß auf die Quellung von Casein in Wasser: IS., POMERANZEWA, *Koll.-Z.* **38**, 236; von Gelatine in Wasser: YUMIKURA, *Bio. Z.* **157**, 378. Dampfdruck der Milchsäure im ternären System Milchsäure-Kaliumlactat-Wasser: PAUL, *Z. El. Ch.* **28**, 439.

Diffusion von Milchsäure in Muskelgewebe (vom Frosch): G. P. EGGLETON, P. EGGLETON, HILL, *Pr. roy. Soc.* [B] **103**, 620; *C.* **1929** I, 555; in Gelatine-Gel: YUMIKURA, *Bio. Z.* **157**, 380; in Gelatine- und Agar-Gele und Einfluß von Cholesterin und Lecithin auf die Diffusion: AFFONSKY, *Bio. Z.* **195**, 391. Diffusion durch Kollodiummembranen: COLLANDER, *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Nr. 6, S. 15—18 *C.* **1926** II, 720; durch lipoidhaltige Kollodiummembranen: PHILIPPSON, HANNEVART, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 1572; *C.* **1921** I, 543. Membran-Gleichgewichte im System Milchsäure-Natriumlactat-Wasser gegen Isoamylalkohol als Membran: MURRAY, *J. gen. Physiol.* **6**, 760; *C.* **1924** II, 2230.

Schaumbildung wäßr. Lösungen: BARTSCH, *Koll. Beih.* **20**, 5; *C.* **1925** I, 2362. Adsorption des Dampfes an Tierkohle bei 19° unter vermindertem Druck: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 416; *C.* **1925** II, 642. Adsorption von Milchsäure aus wäßr. Lösung an Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108; an aktivierte Holzkohle: SCH., LEPIN, *Ph. Ch.* **94**, 44; SCH., *Ph. Ch.* **100**, 426; DUBININ, *Ph. Ch.* **123**, 95; Ж. **58**, 1198; an aktivierte Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1109; an Kieselsäure-Gel: BA., FU, *J. phys. Chem.* **33**, 680; an Aluminiumoxyd und Torf: SCH., *Ph. Ch.* **100**, 429, 431 sowie an frisch gefälltes Eisen(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 526. Adsorption aus alkoh. Lösung an Tierkohle: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708. Adsorption von Jod aus wäßr. Milchsäure-Lösungen an akt. Kohle: WEISSENBERGER, BAUMGARTEN, HENKE, *M.* **46**, 685.

Verdünnungswärme wäßr. Lösungen: MEYERHOF, *Bio. Z.* **129**, 600. Milchsäure ist mit Wasserdampf nur sehr wenig flüchtig (VIRTANEN, *C.* **1926** I, 744). Einfluß des p_H auf die Flüchtigkeit von Milchsäure bei der Dampfdestillation von Essigsäure-Milchsäure-Gemischen: LESLEY, *Fruit Prod. J.* **8**, Nr. 11, S. 14; *C.* **1929** II, 1848.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von reiner Milchsäure und von Gemischen mit verschiedenen Milchsäureanhydriden in Wasser: DIETZEL, KRUG, *B.* **58**, 1308; *Ar.* **1926**, 125, 128. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Uranylnitrat in wäßr. Milchsäure: GHOSH, MITRA, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 362; *C.* **1928** I, 649; von Eisen(III)-chlorid in wäßr. Milchsäure: GH., MI., *J. indian chem. Soc.* **5**, 198; *C.* **1928** II, 326. Beugung von Röntgenstrahlen in wäßr. Milchsäure-Lösungen: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **3**, 553; *C.* **1929** I, 2951.

Depolarisierende Wirkung von Milchsäure bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* **26**, 246. Elektrische Leitfähigkeit einer 0,01 n-wäßrigen Lösung bei 25°: REMESOW, *Bio. Z.* **207**, 77. Leitfähigkeit von wäßr. Lösungen anhydridfreier Milchsäure bei 18°: DIETZEL, ROSENBAUM, *Z. El. Ch.* **33**, 198. Einfluß von Glykolsäureäthylester auf die Leitfähigkeit von wäßr. Milchsäure-Lösungen verschiedener Konzentration: HOLWERDA, *Bio. Z.* **128**, 469. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 15,2°: $1,95 \times 10^{-4}$ (potentiometrisch ermittelt) (MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 147), bei 18°: $1,26 \times 10^{-4}$ (berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIETZEL, ROSENBAUM, *Z. El. Ch.* **33**, 198), bei 19,5°: $1,91 \times 10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (MIZ., *Ph. Ch.* **118**, 329), bei 20°: $1,33 \times 10^{-4}$ (potentiometrisch ermittelt) (AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 107), bei 25°: $1,46 \times 10^{-4}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen), $1,55 \times 10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt), $1,52 \times 10^{-4}$ (colorimetrisch bestimmt) (HOLWERDA, *Bio. Z.* **128**, 466), bei 73°: $1,08 \times 10^{-4}$ (berechnet aus der Geschwindigkeit der Zuckerinversion) (DUBOUX, TSAMADOS, *Helv.* **7**, 861). Elektrolytische Dissoziationskonstante in verd. Methanol: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 329; in verd. Alkohol: DU., TS., *Helv.* **7**, 861, 870; MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 147. Wasserstoffionen-Konzentrationen in verdünnten wäßrigen Lösungen von Milchsäure und einem Puffergemisch mit Natriumlactat zwischen 18° und 60°: KOLTHOFF, TEKELENBURG, *R.* **46**, 35; von Gemischen von Milchsäure mit Borsäure oder Molybdänsäure: RIMBACH, LEY, *Ph. Ch.* **100**, 397, 402. Über konduktometrische und potentiometrische Titrationen s. S. 201. p_H von Milchsäure und einem äquimolekularen Gemisch mit Weinsäure bei der Titration mit Alkalilauge: TÄUFEL, WAGNER, *Fr.* **71**, 8, 10. Potential einer 0,5 n-Milchsäure-Lösung von p_H 4,15 gegen eine Sauerstoff-Elektrode in Abhängigkeit von der Zeit: v. EULER, OELANDER, *Z. anorg. Ch.* **149**, 15. Zur Zerstäubungselektrizität wäßr. Lösungen vgl. ZEEHUISEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 1115; *C.* **1921** I, 929.

Einfluß von Milchsäure auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in Aceton in Gegenwart von Platinschwarz: WIELAND, FISCHER, *B.* **59**, 1183. Einfluß von Lactaten auf die Oxydation von Buttersäure mit Wasserstoffperoxyd: WITZEMANN, *Am.*

Soc. **49**, 990; auf die Kohlendioxyd-Abspaltung aus Thioglykolsäure bei längerem Durchleiten von Luft durch eine wäßr. Lösung bei Gegenwart von Mohrschem Salz bei 40—60°: MARK, *Bio. Z.* **154**, 46.

Chemisches Verhalten.

Zur Spaltung in die Antipoden mit Hilfe von Morphin vgl. WOOD, SUCH, SCARF, *Soc.* **123**, 606; FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* **56**, 199; FR., RHINO, *B.* **57**, 1551; FR., MARKERT, *B.* **60**, 2452; MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **171**, 424.

Bei der Bestrahlung von wäßr. Milchsäure-Lösungen mit ultraviolettem Licht erhielt BURNS (*Am. Soc.* **51**, 3167) Alkohol, Kohlendioxyd, wenig Kohlenoxyd und geringe Mengen gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Photochemische Zersetzung durch zirkularpolarisiertes ultraviolettes Licht: BREDIG, *Z. ang. Ch.* **36**, 457. Quantenausbeute der photochemischen Zersetzung von wäßr. Milchsäure- oder Natriumlactat-Lösungen bei Gegenwart von Uranylsulfat im ultravioletten Licht: R. H. MÜLLER, *Bio. Z.* **178**, 78. Zur photochemischen Zersetzung von Milchsäure im Sonnenlicht oder im ultravioletten Licht bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Uransalzen vgl. a. VOLMAR, *C. r.* **176**, 743; ALOY, VALDIGUIÉ, *Bl.* [4] **37**, 1140 sowie GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 55: Uran [Berlin **1936**], S. 262. Erhitzt man Milchsäure bei 20 mm Druck im Lauf von $1^1/_2$ Stdn. auf 200°, so erhält man einen Rückstand, der bei der Destillation mit Zinkoxyd bei 15 mm Druck unter Durchleiten von Kohlendioxyd geringe Mengen Dilactylmilchsäure liefert (DIETZEL, KRUG, *B.* **58**, 1313; *Ar.* **1926**, 123). 90%ige Milchsäure-Lösung gibt bei 10-stdg. Erhitzen auf 120° Lactylmilchsäure, bei 20-stdg. Erhitzen ein Gemisch von Di- und Trilactylmilchsäure, bei längerem Erhitzen ein Gemisch von niederen und höheren Polylactyl-milchsäuren (D., KR., *B.* **58**, 1311; *Ar.* **1926**, 119). Gleichgewicht in dem bei längerem Erhitzen von Milchsäure oder Lactid mit Wasser auf 100—155° erhaltenen Gemisch aus Milchsäure, Lactylmilchsäure, Lactid und Wasser: THURMOND, EDGAR, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 823; *C.* **1924** II, 2137. Über das Gleichgewicht zwischen Milchsäure und Lactylmilchsäure in wäßr. Lösung vgl. a. EDER, KUTTER, *Helv.* **9**, 355; GEHRKE, WILLRATH, *Ph. Ch.* [A] **142**, 301. In anhydridfreien wäßrigen Milchsäure-Lösungen, die mehr als 1 Mol/l enthalten, tritt auch bei Zimmertemperatur langsam Anhydridbildung ein (D., KR., *B.* **58**, 1308; *Ar.* **1926**, 124). In 0,1 n-wäßriger Lösung ist Milchsäure erst nach etwa 20-stdg. Kochen praktisch frei von Anhydriden (G., W., *Ph. Ch.* [A] **142**, 302). Beim Erhitzen von 50%iger wäßriger Milchsäure-Lösung mit Calciumhydroxyd bei 130 Atm. Druck auf 360° entstehen 6,5% Alkohole, 4% Ester und über 20% Kohlenwasserstoffe (PETROW, Ж. **61**, 1858; *B.* **63** [1930], 83).

Oxydation von Natriumlactat durch Luft bei Gegenwart von akt. Kohle oder von Mangandioxyd in Wasser bei 39° bzw. 40°: MAYER, WURMSER, *Ann. Physiol. Physicoch. biol.* **2**, 334, 340; *Ber. Physiol.* **37**, 501; *C.* **1927** I, 1851. Geschwindigkeit der Oxydation von Milchsäure in neutraler wäßriger Lösung durch Luft in Gegenwart von Blutkohle bei 40°: GOMPEL, M., WU., *C. r.* **178**, 1026. Oxydation von Lithiumlactat in verdünnter wäßriger Lösung durch Kochen mit akt. Kohle: FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 141. Milchsäure wird in Gegenwart von Kupferpulver durch Sauerstoff unter Kohlendioxyd-Bildung oxydiert, durch Chinon ohne Kohlendioxyd-Entwicklung dehydriert; Chinon wird dabei zu Hydrochinon reduziert (WIELAND, *A.* **434**, 191, 197). Bei der Autoxydation von Milchsäure in verdünnter wäßriger Lösung bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat bei p_H 4,8 und 35° entstehen Kohlendioxyd, Acetaldehyd und Brenztraubensäure (WIE., FRANKE, *A.* **464**, 115). Geschwindigkeit der Autoxydation von Milchsäure bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in Sauerstoff und in Luft bei p_H-Werten zwischen 2,5 und 8,0 bei 35° (gemessen durch Sauerstoff-Aufnahme und Kohlendioxyd-Abgabe): WIE., FR., *A.* **464**, 114; in Sauerstoff bei p_H 4,7 und 9°: WIE., FR., *A.* **464**, 202, 205. Geschwindigkeit der durch Eisen(II)-sulfat beschleunigten Autoxydation von Milchsäure in Sauerstoff bei p_H 4,7 und 9° in Gegenwart von Thioglykolsäure: WIE., FR., *A.* **464**, 205; in Gegenwart von Dioxymaleinsäure: WIE., FR., *A.* **464**, 202.

Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Milchsäure in wäßr. Lösung bei 0° entstehen geringe Mengen Permilchsäure (nicht isoliert); Gleichgewicht dieser Reaktion: HATCHER, HOLDEN, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 242; *C.* **1928** I, 1929. Bei der Oxydation von Natriumlactat durch Wasserstoffperoxyd in verdünnter wäßriger Lösung bei 25° in Stickstoff-Atmosphäre wird Acetaldehyd gebildet (RAY, *J. gen. Physiol.* **6**, 516; *C.* **1924** II, 822). Bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf verdünnte wäßrige Milchsäure-Lösung bei 100° wird neben Kohlendioxyd nur wenig Acetaldehyd gebildet (HATCHER, TOOLE, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 420; *C.* **1927** II, 2052). Bei der Oxydation von Milchsäure mit Wasserstoffperoxyd in verdünnter wäßriger Lösung bei Gegenwart von Calciumcarbonat entsteht neben anderen Produkten Ameisensäure (BERNHAUER, NISTLER, *Bio. Z.* **205**, 233). Geschwindigkeit der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Milchsäure bzw. Natriumlactat in verdünnter wäßriger Lösung in Luft und in Stickstoffatmosphäre bei 25°: RAY, *J. gen. Physiol.* **6**, 513, 515; Beeinflussung der Geschwindigkeit durch Eisen(III)-chlorid, Glykokoll und Cystin bei 25°: RAY, *J. gen.*

Physiol. **6**, 519, 521, 527, 528; durch Kupfer(II)-chlorid, Kupfersulfat oder Eisen(III)-chlorid bei 25°: WALTON, GRAHAM, *Am. Soc.* **50**, 1646; durch Eisen(II)-ammoniumsulfat oder Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 20—30°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 10. Zur Oxydation von Milchsäure mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von geringen Mengen Kupfer(II)-salz in schwach saurer Lösung vgl. a. BATTIE, SMEDLEY-MACLEAN, *Biochem. J.* **23**, 598. Geschwindigkeit der Oxydation von Milchsäure und von Natriumlactat durch Wasserstoffperoxyd in verdünnter wäßriger Lösung bei 100°: HATCHER, TOOLE; der Oxydation von Milchsäure durch 30%iges Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure bei 110—159°: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 559; *C.* **1927** I, 1902. Milchsäure wird in verdünnter wäßriger Lösung durch Äthylhydroperoxyd und Luft in Gegenwart von Mohrschem Salz bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlendioxyd oxydiert (v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **146**, 257; **149**, 189).

Oxydation mit Chlor s. S. 198. Über Luminescenzerscheinungen bei der Oxydation von Milchsäure mit Hypochlorit-Lösung in Gegenwart von fluorescierenden Verbindungen vgl. MALLET, *C. r.* **185**, 354. Geschwindigkeit der Oxydation von Milchsäure durch Brom in wäßr. Lösung im Dunkeln und im Licht unter verschiedenen Bedingungen: GHOSH, BASU, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 40; *C.* **1926** I, 312; DUNNICLIFF, JOSHI, *J. indian chem. Soc.* **6**, 123; *C.* **1929** II, 387; PURAKAYASTHA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 375; *C.* **1929** II, 1897. Quantenausbeute der photochemischen Oxydation von Milchsäure und von Calciumlactat zu Brenztraubensäure bzw. deren Calciumsalz in Gegenwart von Brom: GH., BA., *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 42, 47. Die durch Belichtung eingeleiteten Reaktionen von Milchsäure bzw. Natriumlactat mit Brom und mit Jod verlaufen auch nach Verdunkelung noch einige Zeit beschleunigt weiter (MUKERJI, DHAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 280; **5**, 206; *C.* **1926** I, 2777; **1928** II, 427). Einfluß der Intensität des Lichts auf die Geschwindigkeit der Reaktion von Natriumlactat mit Jod in wäßr. Lösung bei 30°: BHATTACHARYA, DHAR, *J. indian chem. Soc.* **6**, 199; *C.* **1929** II, 1263. Bei der Einw. von Jod auf Silberlactat in Benzol bei 50—60° entsteht neben freier Milchsäure Acetaldehyd (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 70). Milchsäure reagiert mit alkal. Kalium-quecksilber(II)-jodid-Lösung bei 100° kaum (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1687). Kinetik der Reaktion von Milchsäure mit Chromsäure in wäßr. Lösung im Dunkeln und im Sonnenlicht in Gegenwart und Abwesenheit von Mangan(II)-sulfat bei verschiedenen Temperaturen: DEY, DHAR, *Z. El. Ch.* **32**, 588; BH., DHAR, *Z. anorg. Ch.* **169**, 384; im Licht von verschiedener Intensität bei 32°: BH., DHAR, *J. indian chem. Soc.* **6**, 202; *C.* **1929** II, 1263. Zum Mechanismus der Oxydation mit Chromschwefelsäure in wäßr. Lösung vgl. WAGNER, *Z. anorg. Ch.* **168**, 283. Oxydation mit einer 7,4%igen Lösung von Kaliumdichromat in 75%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 1, 7. Milchsäure wird durch Permanganat in neutraler Lösung im wesentlichen zu Essigsäure und Kohlendioxyd oxydiert (WITZEMANN, *Am. Soc.* **48**, 216). Geschwindigkeit der Reaktion mit Permanganat in wäßr. Lösung bei 30,5° (gemessen durch Leitfähigkeitsbestimmungen): SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **139**, 188. Kinetik der Reaktion mit Permanganat in wäßr. Lösung im Dunkeln und im Licht in Gegenwart von Mangansulfat bei verschiedenen Temperaturen: DEY, DHAR, *Z. El. Ch.* **32**, 594; BHATTACHARYA, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **176**, 378. Einfluß der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 19°: BH., DHAR, *Z. anorg. Ch.* **175**, 363. Verlauf der Oxydation durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei 25°: HATCHER, WEST, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 272; *C.* **1928** I, 1929. Zinklactat gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung geringe Mengen Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 1242).

Bei der elektrolytischen Oxydation von Milchsäure in schwefelsaurer Lösung an Platinanoden werden Essigsäure und Kohlendioxyd gebildet (SMULL, SUBKOW, *Chem. met. Eng.* **28**, 357; *C.* **1923** I, 1390); F. MÜLLER (*Z. El. Ch.* **33**, 570) wies unter ähnlichen Bedingungen in der Reaktionsflüssigkeit auch Acetaldehyd und Brenztraubensäure nach. Die elektrolytische Oxydation von Kupferlactat in neutraler Lösung an Platinanoden führt zur Bildung von Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlendioxyd und Brenztraubensäure (SMULL, SU.). Bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumlactat in alkal. Lösung an Platinanoden entstehen Acetaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxyd, bei Verwendung einer Bleianode und einer Eisenkathode erhält man neben polymerisiertem Acetaldehyd Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure und Kohlendioxyd (SMULL, SU.). Über Dehydrierung von Milchsäure durch Chinon in Gegenwart von Kupferpulver s. S. 196. Die Oxydation von Natriumlactat zu Acetaldehyd wird durch die Oxydation von Cystein induziert (HARRISON, THURLOW, *Biochem. J.* **20**, 223). In Gegenwart von Eisen(II)-salz kann die Oxydation von Natriumlactat auch durch die Oxydation von Xanthin oder Hypoxanthin in Gegenwart von Xanthinoxydase induziert werden (H., TH., *Biochem. J.* **20**, 222).

H 273, Z. 4—2 v. u. statt „entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO, Ж. **8**, *125; vgl.* WICHELHAUS, *A.* **143**, *10).“ lies „in der Wärme entsteht Milchsäure-tribromäthylidenätherester (H* **19**, *105)* (KLIMENKO, Ж. **8**, *125; J. pr. [2]* **13**, *98; B.* **9**, *968; vgl.* WICHELHAUS, *A.* **143**, *10;* GRIMAUX, *B.* **9**, *504).“*

Beim Erhitzen von wäßr. Natriumlactat-Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel(II)-oxyd und Tonerde bei 70 Atm. Anfangsdruck auf 270° entstehen Methan, Propionsäure, Buttersäure, Methyläthylessigsäure (?), dl-Brenzweinsäure und andere Produkte (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **59**, 2032; Ж. **58**, 1347). Milchsäure liefert beim Erhitzen mit Chlor unter Druck sowie beim Durchleiten von Chlor bei 110° bei Gegenwart oder Abwesenheit von Jod Trichlorbrenztraubensäure-hydrat (SKRAUP, WOLFSCHLAG, D.R.P. 418054; *C.* **1926** I, 229; *Frdl.* **15**, 154). Beim Erhitzen von Milchsäure mit Wasser unter Druck auf 250—400° entstehen Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetaldehyd, Aceton, Kohlenwasserstoffe, Harze und flüchtige Öle; beim Erhitzen von sauren, neutralen und basischen Natrium-, Calcium- und Bariumlactaten unter gleichen Bedingungen wird kaum Kohlenoxyd gebildet, dagegen erhält man neben den anderen erwähnten Produkten bis 20% Alkohol (F. FISCHER, SCHRADER, WOLTER, *Abh. Kenntnis Kohle* **6**, 101; *C.* **1924** I, 2424). Bei der Einw. von Phosphortrijodid auf reine konzentrierte Milchsäure entsteht das Anhydrid des Phosphorigsäure-bis-[α-carboxy-äthylesters] (S. 205) (GAUCHER, ROLLIN, *C. r.* **172**, 390; *C.* **1921** I, 562). Milchsäure reagiert mit Thionylchlorid unter Bildung von Milchsäure-anhydrosulfit (S. 208) und [α-Chlor-propionyl]-milchsäure-chlorid (S. 208) (BLAISE, MONTAGNE, *C.* **174**, 1554). Bei der Einw. von Milchsäure auf Alkalisilicat entsteht eine gelatinöse Masse, die als Schmier- oder Reinigungsmittel verwendet werden kann (MARCUS, D.R.P. 322088; *C.* **1920** IV, 371). Korrosion von Aluminium, Aluminium-Legierungen und Gußeisen durch 5%ige Milchsäure-Lösung: DORNAUF, *Z. ang. Ch.* **41**, 996. Schädigende Wirkung auf Beton: GRÜN, *Beton, Eisen* **22**, 287; *C.* **1924** I, 1852.

Milchsäure kondensiert sich beim Erhitzen mit Tetrahydronaphthalin oder Naphthalin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 100° bzw. 160° unter Bildung von wasserlöslichen, gerbend wirkenden Produkten (Elektrochem. Werke, BOSSHARD, STRAUSS, D. R. P. 380593, 386012; *C.* **1924** I, 1730; *Frdl.* **14**, 588, 592). Über das Gleichgewicht bei der Veresterung von Milchsäure in absol. Alkohol im Rohr bei 100° vgl. WILLIAMS, GABRIEL, ANDREWS, *Am. Soc.* **50**, 1270. Reaktion mit Ammoniumdimolybdo-l-malat in wäßr. Lösung (gemessen durch Drehungsänderung): DARMOIS, HONNELAITRE, *C. r.* **179**, 631; H., *A. ch.* [10] **3**, 47. Wärmetönung der Salzbildung mit Glykokoll, Alanin und Leucin: MEYERHOF, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 56. Bei der Einw. von Milchsäure auf Benzoisonitril in Äther entsteht saures milchsaures N.N'-Diphenyl-formamidin (PASSERINI, *G.* **52** II, 253). Einw. auf Gelatine in wäßr. Lösung: COPISAROW, *Koll.-Z.* **44**, 320; *C.* **1928** II, 134; auf Milch: ZAYKOWSKY, SLOBODSKA-ZAYKOWSKA, *Bio. Z.* **159**, 204.

Biochemisches Verhalten und physiologische Wirkung.

Thermophile Bakterien aus Schmutzwasser vergären Calciumlactat unter Bildung von Methan und Kohlendioxyd (COOLHAAS, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **75**, 165; *Ber. Physiol.* **40**, 440; *C.* **1928** II, 1342). Calciumlactat wird durch Bact. coli anaerob nicht, aerob nur teilweise vergoren (VIRTANEN, SIMOLA, *H.* **163**, 290, 296). Bact. coli und Bac. pyocyaneus bilden aus Milchsäure unter aeroben und anaeroben Bedingungen in Gegenwart von Nitrat Brenztraubensäure; im Gegensatz zu Bact. coli bewirkt Bac. pyocyaneus unter aeroben Bedingungen auch in Abwesenheit von Nitrat Bildung von Brenztraubensäure aus Milchsäure (QUASTEL, STEPHENSON, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 310, 311, 312; vgl. a. AUBEL, SALABARTAN, *C. r.* **180**, 1784). Brenztraubensäure entsteht ferner bei der Einw. von ruhenden Colibakterien auf Natriumlactat im Vakuum bei Gegenwart von Nitrat oder Chlorat (QU., ST., WH., *Biochem. J.* **19**, 311, 312). Während das aerobe wie das anaerobe Wachstum von Bact. coli auf Lactat in Gegenwart von Nitrat durch Nitrit, Chlorat und Chlorit gehemmt wird (QU., ST., WH., *Biochem. J.* **19**, 313, 314, 315), wird die durch ruhende Bakterien verursachte Brenztraubensäure-Bildung durch diese Stoffe nicht beeinflußt (QU., ST., WH., *Biochem. J.* **19**, 314). Geschwindigkeit der Oxydation von Lactat durch Sauerstoff in Gegenwart von Bact. coli unter verschiedenen Bedingungen: ST., WH., *Biochem. J.* **18**, 502; COOK, ST., *Biochem. J.* **22**, 1369, 1376, 1381. Verlauf und Geschwindigkeit der Oxydation von Lactat durch Sauerstoff in Gegenwart von gewaschenen Colibakterien bei gleichzeitiger Gegenwart oder Abwesenheit von Methylenblau: ST., *Biochem. J.* **22**, 610. Cyanid beeinflußt die Oxydation von Lactat durch Sauerstoff in Gegenwart von Bact. coli und Methylenblau kaum, wirkt aber bei Abwesenheit von Methylenblau stark hemmend (ST., *Biochem. J.* **22**, 611). In dem System: Lactat, zellfreies Enzym-Präparat aus Bact. coli, Puffer-Lösung wird nur in Gegenwart von Methylenblau molekularer Sauerstoff aufgenommen und das Lactat zu brenztraubensaurem Salz oxydiert; diese Oxydation wird durch Cyanid nicht gehemmt (ST., *Biochem. J.* **22**, 608). Geschwindigkeit dieser Oxydation: ST., *Biochem. J.* **22**, 609. Geschwindigkeit der Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure in Gegenwart von intakten oder mit Toluol behandelten Colibakterien unter verschiedenen Bedingungen: QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 523, 525, 530; QU., *Biochem. J.* **20**, 171; QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **21**, 150—162, 1234—1244; **22**, 692—699. Geschwindigkeit der Reduktion von Methylenblau sowie der Clarkschen Indikatoren durch Lactat in Gegenwart eines zellfreien Enzym-

präparates aus Bact. coli: STEPHENSON, *Biochem. J.* **22**, 607, 608. Über die Verwertung von Milchsäure als Nährstoff für Bact. coli unter verschiedenen Bedingungen vgl. ST., WHETHAM, *Biochem. J.* **18**, 504; QUASTEL, ST., WH., *Biochem. J.* **19**, 310; QU., *Biochem. J.* **19**, 643; QU., ST., *Biochem. J.* **19**, 661, 665; QU., WOO., *Biochem. J.* **23**, 119—132.

Beim aeroben Abbau von Milchsäure durch Bac. pyocyaneus entstehen außer Brenztraubensäure Essigsäure, Acetaldehyd und Kohlendioxyd (SUPNIEWSKI, *C. r. Soc. Biol.* **89**, 1378; *C.* **1924** I, 1679; *Bio. Z.* **154**, 94). Vergärung von Milchsäure durch Bac. pyocyaneus unter verschiedenen Bedingungen: ACKLIN, *Bio. Z.* **164**, 314. Wird unter anaeroben Bedingungen in Gegenwart von Nitrat als Nährstoff für Bac. pyocyaneus verwertet (QUASTEL, STEPHENSON, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 310). Beim anaeroben Wachstum von Bac. proteus oder Bac. prodigiosus auf Milchsäure + Nitrat wird ebenfalls Brenztraubensäure gebildet (QU., STE., *Biochem. J.* **19**, 661, 662). Zur Verwertung von Milchsäure als Nährstoff für Bac. proteus und Bac. prodigiosus unter verschiedenen Bedingungen vgl. QU., STE., *Biochem. J.* **19**, 661. Oxydation von Lactat durch Sauerstoff in Gegenwart von Bac. faecalis alkaligenes: COOK, STE., *Biochem. J.* **22**, 1375; in Gegenwart von Bac. typhosus: STICKLAND, *Biochem. J.* **23**, 1192. Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure in Gegenwart von ruhenden Bac. prodigiosus, Bac. proteus oder Bac. faecalis alkaligenes: QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **19**, 653. Bei der Vergärung von Calciumlactat durch Bac. lactis aerogenes bei Gegenwart von Na_2SO_3 entsteht Acetaldehyd (NAGAI, *Bio. Z.* **141**, 268). Natriumlactat wird durch Lactobacillus pentoaceticus zu Essigsäure und Kohlendioxyd vergoren (FRED, PETERSON, DAVENPORT, *J. biol. Chem.* **42**, 188; P., FRED, *J. biol. Chem.* **42**, 283). Calciumlactat wird durch gewisse Kulturen von mannitbildenden Bakterien sehr langsam unter Essigsäurebildung abgebaut (STILES, P., FRED, *J. biol. Chem.* **64**, 650) und liefert bei der Einw. von Bac. propionicus Propionsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd (VIRTANEN, *Comment. phys.-math. Helsingfors* **1**, Nr. 36, S. 2, 11; *C.* **1924** II, 64). Über die Bildung von Butandiol-(2.3) und Acetylmethylcarbinol bei der Zersetzung von Calciumlactat durch Bakterien der Gruppe Bac. subtilis vgl. LEMOIGNE, *C. r.* **177**, 652. Bei der Vergärung von Calciumlactat mit einer Mischkultur von zwei nicht näher bezeichneten Bakterien wurde Buttersäure als Hauptprodukt neben wenig Essigsäure und sehr geringen Mengen Ameisensäure, Valeriansäure und Capronsäure erhalten (SCHAPOSCHNIKOW, SACHAROW, *Trudy chim.-farm. Inst.* **1927**, Nr. 18, S. 13, 23, 25; *C.* **1927** II, 1713).

Verwertung von Milchsäure als Nährstoff für Bakterien der Coli-Aerogenes-Gruppe: KOSER, *Ber. Physiol.* **24**, 144; *C.* **1924** II, 482; für Streptothrix und Sarcina aurantiaca: RAEDER, *Biochem. J.* **21**, 905; für Timothee-Bacillen und andere säurefeste Saprophyten: BRAUN, STAMATELAKIS, KONDO, *Bio. Z.* **145**, 390, 394, 397; für Paratyphus B-Bacillen: BR., CAHN-BRONNER, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [1] **86**, 4; *C.* **1921** I, 914; für Typhus-Bacillen: DOSKOČIL, *Bio. Z.* **189**, 314, 316; für die Wurzelbacillen von Calendula officinalis: PEROTTI, ZAFFUTO, *R. A. L.* [5] **32** I, 96.

Vergärung von Calciumlactat durch Aspergillus fumaricus: SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 144. Bei der Einw. von Aspergillus niger auf Calciumlactat entstehen Alkohol, Oxalsäure und Brenztraubensäure (WALKER, COPPOCK, *Soc.* **1928**, 807). Verwertung von Milchsäure durch Aspergillus niger unter anaeroben Bedingungen: KOSTYTSCHEW, *H.* **111**, 244. Abbau durch Mucor stolonifer in Gegenwart von Calciumcarbonat: BUTKEWITSCH, FEDOROFF, *Bio. Z.* **207**, 303. Überführung in Fett durch Endomyces vernalis: HAEHN, KINTTOF, *Wschr. Brau.* **42**, 215, 219; *C.* **1926** II, 49. Natrium- oder Lithiumlactat wird bei reichlicher Lüftung durch Hefe unter Kohlendioxyd-Bildung gespalten (FÜRTH, LIEBEN, *Bio. Z.* **128**, 152; *Bio. Z.* **132**, 165; MYRBÄCK, EVERITT, *H.* **139**, 277). KAYSER (*C. r.* **176**, 1663) stellte bei der Einw. von Hefen auf Calciumlactat-Lösungen unter verschiedenen Bedingungen die Bildung von Brenztraubensäure, Essigsäure, Valeriansäure, Alkoholen der Fettsäurereihe, Valeriansäureäthylester und Amylacetat fest. Brenztraubensäure entsteht auch bei der Einw. von lebender Hefe, Acetonhefe oder eines Enzympräparates aus Acetonhefe auf Milchsäure in Gegenwart von Methylenblau (BERNHEIM, *Biochem. J.* **22**, 1183, 1185). Über die Stimulierung der Brenztraubensäure-Bildung bei der Einw. von Weinhefe auf Calciumlactat durch radioaktives Mineral vgl. KAYSER, DELAVAL, *C. r.* **181**, 152. In Gegenwart von Methylenblau wird Natriumlactat durch abgetötete Hefe (Hefanol) zu Acetaldehyd und Kohlendioxyd gespalten (PALLADIN, SSABININ, LOWTSCHINOWSKAJA, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 706; *C.* **1925** I, 2015). Einfluß von Brenztraubensäure auf die Spaltung von Lactat durch Acetonhefe (Zymin): P., SS., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **10** [1916], 188; *C.* **1925** I, 2314. Über die Bildung von Kohlenhydrat und Fett bei der Einw. von Hefen auf Natriumlactat-Lösung unter Lüftung vgl. SMEDLEY-MACLEAN, HOFFERT, *Biochem. J.* **17**, 724; **20**, 348; HO., *Biochem. J.* **20**, 358; vgl. a. MEYERHOF, *Bio. Z.* **162**, 75. Assimilation durch Torulaarten: BERWALD, *Z. Brauw.* **47**, 49; *C.* **1924** II, 2669. — Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure in Gegenwart eines Ferment-Extraktes aus Gurkensamen: THUNBERG, *Bio. Z.* **206**, 111.

Dehydrierung von Milchsäure zu Brenztraubensäure durch Lacticodehydrase von Muskeln bei Gegenwart und Abwesenheit von Methylenblau als Wasserstoffacceptor: HAHN, HAARMANN, FISCHBACH, *Z. Biol.* **88**, 89, 516; *C.* **1929** I, 3118; *C.* **1931** I, 442. Oxydation von Natriumlactat durch Erythrocyten unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen: FÜRTH, LIEBEN, *Bio. Z.* **128**, 163; RAY, *Am. J. Physiol.* **82**, 405; *C.* **1928** I, 1542. Bei der Einw. von Hautbrei von Menschen und Meerschweinchen auf Calciumlactat entstehen geringe Mengen Acetaldehyd (WOHLGEMUTH, NAKAMURA, *Bio. Z.* **173**, 264). Geflügelleber-Präparate bewirken in Lösungen von Milchsäure und Harnstoff bei 38° unter aeroben Bedingungen Bildung von Harnsäure (PUPILLI, *Arch. Fisiol.* **26** [1928], 426). Bei Verfütterung von Calciumlactat an Ratten ist die β-Oxy-buttersäure-Ausscheidung im Harn erhöht (WIGGLESWORTH, *Biochem. J.* **18**, 1207). Verhalten von Milchsäure im Organismus des Hundes nach intravenöser Injektion: RIEGEL, *J. biol. Chem.* **74**, 136; ABRAMSON, P. EGGLETON, *J. biol. Chem.* **75**, 746, 753; A., M. G. EGGLETON, P. E., *J. biol. Chem.* **75**, 767; nach Infusion: JANSSEN, JOST, *H.* **148**, 48. Über die Umwandlung in Glucose im Organismus vgl. PARNAS, WAGNER, *Bio. Z.* **127**, 61; AUBEL, WURMSER, *C. r.* **177**, 836; KOJIMA, *Bio. Z.* **197**, 32. Nährwert von Milchsäure-Glycerin-Gemischen für Ratten: OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 342; *C.* **1926** II, 2451. Physiologischer Nutzeffekt der Milchsäure für den Wiederkäuer: VÖLTZ, JANTZON, *Z. Tierzüchtg.* **11**, 10; *C.* **1929** I, 2440.

Ausführliche Angaben über das physiologische Verhalten von Milchsäure s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 933. Schwellenwert des sauren Geschmacks und p_H der Lösung: TAYLOR, *J. gen. Physiol.* **11**, 209; *C.* **1928** I, 2409. Stärke des sauren Geschmacks von Milchsäure, Milchsäure + Kaliumlactat und Milchsäure + Essigsäure im Vergleich mit Salzsäure: PAUL, *Z. El. Ch.* **28**, 439; *C.* **1922** IV, 1160. Über den hemmenden Einfluß der Milchsäure auf die Milchsäuregärung vgl. HOLWERDA, *Bio. Z.* **128**, 465. Die Vergärung von Glucose durch lebende Hefe wird durch Milchsäure gehemmt (SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 101), durch Kaliumlactat schwach beschleunigt (MYRBÄCK, EVERITT, *H.* **139**, 276). Bactericide Wirkung von Milchsäure auf Bac. pyocyaneus: AUBEL, *C. r.* **170**, 972. Einfluß auf die Atmung von Bact. coli: NICOLAI, *Bio. Z.* **179**, 101. Steigerung der Atmung verschiedener Hefen durch Natriumlactat: MEYERHOF, *Bio. Z.* **162**, 68, 71. — Frühtreibende Wirkung von Milchsäure auf Pflanzen: BORESCH, *Bio. Z.* **170**, 467. Einfluß sehr verdünnter Milchsäure-Lösungen auf das Pflanzenwachstum: ONODERA, *Ber. Ohara-Inst.* **1**, 71; *C.* **1920** III, 355; des neutralen Kaliumsalzes auf die Pflanzenatmung: KLEIN, PIRSCHLE, *Bio. Z.* **176**, 25, 26. — Wirkung auf Keratinsubstanzen der menschlichen Haut: MENSCHEL, *Ar. Pth.* **110**, 5, 34; *C.* **1926** II, 50. Physiologische Wirkung auf hypoglykämische Kaninchen: FISCHLER, *H.* **165**, 90. Einfluß auf die im tierischen Stoffwechsel stattfindenden Acetylierungsvorgänge: HARROW, POWER, SHERWIN, *Ber. Physiol.* **40**, 787; *C.* **1927** II, 2207. Atmungssteigernde Wirkung von Milchsäure auf Gewebezellen: ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* **191**, 265; *C.* **1922** I, 424. Giftwirkung von Milchsäure auf Gewebezellen warmblütiger Organismen: RADSIMOWSKA, *Bio. Z.* **142**, 40; von Ammoniumlactat auf Ratten: UNDERHILL, KAPSINOW, *J. biol. Chem.* **54**, 455.

Verwendung.

Zur therapeutischen Verwendung von Milchsäure vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 936; WOBBE, *Ar.* **1927**, 479. Verwendung zur Enthärtung von Brauwasser: LÜERS, *Wschr. Brau.* **44**, 585; *C.* **1928** I, 856. Anwendung im Zeugdruck: GEIGY A. G., D. R. P. 386032; *C.* **1924** I, 1714; *Frdl.* **14**, 1120. Verwendung zur Herstellung von schellackähnlichen Massen: SIEMENS & HALSKE, D. R. P. 449275; *C.* **1927** II, 2238; *Frdl.* **15**, 1174. Zur Verwendung von wäßr. Lösungen milchsaurer Salze als Ersatz für Glycerin vgl. GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 303991, 332167; *C.* **1920** IV, 444; **1921** II, 580; *Frdl.* **13**, 147, 149.

Analytisches.

Literatur über Reinheitsprüfung, Nachweis und Bestimmung von Milchsäure: P. RONA, Praktikum der physiologischen Chemie, Teil 1 [Berlin 1926], S. 194; Teil 2 [Berlin 1929], S. 237, 438, 680, 684. — K. LOHMANN in C. OPPENHEIMER, L. PINCUSSEN, Die Methodik der Fermente [Leipzig 1929], S. 1256. — J. SCHMIDT in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. II, 1. Teil [Wien 1932], S. 427. — M. KOBEL, C. NEUBERG in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 1312. — E. WALDSCHMIDT-LEITZ, A. K. BALLS sowie A. BÖMER, O. WINDHAUSEN in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, 2. Teil [Berlin 1935], S. 801, 1097. — BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. [Berlin 1931—1934], Bd. I, S. 216; Bd. III, S. 783; Bd. V, S. 234, 401, 402, 426, 690, 936, 1453; Ergänzungswerk zur 8. Aufl. von J. D'ANS, Bd. III [Berlin 1940], S. 79. — H. K. BARRENSCHEEN, J. PANY in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. I [Leipzig 1941], S. 287.

Reinheitsprüfung. Nachweis von Arsen in Handelspräparaten von Milchsäure und Lactaten: DIETZEL, SIEGERT, *Apoth.-Ztg.* **44**, 1047; *C.* **1929** II, 2705. Zur Prüfung

auf Reinheit vgl. STADLMAYR, *Ar.* **1926**, 628; THUAU, VIDAL, *Cuir tech.* **18**, 311; *C.* **1927** I, 152.

Nachweis. Isolierung und Nachweis als Zinklactat: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **182**, 477; *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** [Komppa-Festschr.], Nr. 8, S. 7; als komplexes Eisen(III)-natriumlactat $Na[Fe(C_3H_4O_3)_2] + 2H_2O$: HOFMANN, *B.* **53**, 2224; als Milchsäure-benzalhydrazid (F: 158—159°): FRANZEN, STERN, *H.* **115**, 274. Zum Nachweis von Milchsäure nach FLETCHER, HOPKINS (*C.* **1907** I, 1442) vgl. DISCHE, LASZLO, *Bio. Z.* **187**, 347. Erhitzt man 1 Vol. Milchsäure-Lösung mit 4 Vol. konz. Schwefelsäure und 0,1 Vol. 0,5%iger alkoholischer Carbazol-Lösung 10 Min. im siedenden Wasserbad, so entsteht eine braune Färbung; erhitzt man 1 Vol. Milchsäure-Lösung mit 4 Vol. konz. Schwefelsäure 4 Min. im siedenden Wasserbad, fügt nach dem Erkalten 1 Vol. Wasser und 0,1 Vol. 0,5%iger Carbazol-Lösung zu und erhitzt nochmals 10 Min., so erhält man eine olivgrüne Färbung (D., *Bio. Z.* **189**, 79). Überschichtet man eine Lösung von wenig Brenzcatechin in konz. Schwefelsäure mit einer verdünnten wäßrigen Milchsäure-Lösung, so entsteht an der Grenzfläche eine rote Färbung, deren Intensität sich allmählich verstärkt; bei Verwendung von Resorcin, Hydrochinon oder α-Naphthol entstehen grünlichgelbe bis braune Färbungen (EKKERT, *P. C. H.* **66**, 553; *C.* **1925** II, 2072). Milchsäure gibt beim Erhitzen mit Resorcin und verd. Schwefelsäure eine rote Färbung; diese Reaktion kann zur Unterscheidung von Weinsäure dienen; beim Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure entsteht eine anfangs rote, dann dunkelbraune Färbung; erhitzt man eine Lösung in verd. Schwefelsäure mit Phloroglucin oder Brenzcatechin, so entsteht eine rotbraune, mit Hydrochinon eine braune Färbung; verwendet man konz. Schwefelsäure, so erhält man mit Phloroglucin eine dunkelrote, mit Brenzcatechin eine anfangs rote, dann braune, mit Hydrochinon eine dunkelbraune Färbung (BRAUER, *Ch. Z.* **44** [1920], 494, 615; vgl. KREIS, *Ch. Z.* **44**, 615). Milchsäure-Lösung gibt mit verschiedenen Phenolen und konz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad rotbraune, teilweise auch fuchsinrote oder orangerote Färbungen; die rotbraune Färbung mit p-Kresol und konz. Schwefelsäure tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 100000 auf (CAPPELLI, *C.* **1926** I, 3259). Über Farbreaktionen mit Phenolen in konz. Schwefelsäure vgl. ferner DISCHE, LASZLO, *Bio. Z.* **187**, 350, 356; EKKERT, *P. C. H.* **66**, 765; *C.* **1926** II, 1555.

Nachweis durch Überführung in Pyrrol beim Erhitzen von Ammoniumlactat mit Zinkstaub: VIRTANEN, FONTELL, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **26**, Nr. 10, S. 4; *C.* **1927** I, 153. Milchsäure gibt mit Kaliumrhodanid eine orange- oder purpurrote Färbung, die durch Quecksilber(II)-chlorid nicht verändert wird und zum Nachweis neben anderen organischen Säuren dienen kann (GERMUTH, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 852; *C.* **1927** II, 1740). Entfärbt Phosphormolybdänsäure-Lösung (MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 214).

Nachweis kleiner Mengen Milchsäure in Fruchtsäften als Calciumlactat: BORNTRÄGER, *Fr.* **66**, 430. Nachweis von Milchsäure im Magensaft als Calciumlactat: BISBINI, *Ber. Physiol.* **40**, 240; *C.* **1927** II, 964; durch die Farbreaktion nach FLETCHER, HOPKINS: BOAS, *Ber. Physiol.* **28**, 90; *C.* **1925** I, 873; durch Farbreaktionen mit Phenolen und konz. Schwefelsäure: MASUCCI, SACCARDI, *C.* **1920** III, 756; CAPPELLI, *C.* **1926** I, 3259; **1927** I, 780.

Mikrochemischer Nachweis durch Spaltung mit verd. Schwefelsäure bei 130° unter Bildung von Acetaldehyd, durch Oxydation der Säure oder des Calciumsalzes mit Permanganat zu Acetaldehyd bzw. Brenztraubensäure sowie durch Überführung in verschiedene Salze: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 336; J. SCHMIDT in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. II, 1. Teil [Wien 1932], S. 429; GRIEBEL, WEISS, *Z. Unters. Lebensm.* **56**, 165; *C.* **1929** I, 1401; GRÜSS, *Wschr. Brau.* **45**, 16; *C.* **1928** I, 1795. Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Resorcin und konz. Schwefelsäure: SCHMALFUSS, KEITEL, *H.* **138**, 158.

Bestimmung. Leitfähigkeitstitration von Milchsäure sowie von Milchsäure-Essigsäure-Gemischen mit Natronlauge: KOLTHOFF, *R.* **39**, 285; von Lactaten mit Quecksilber(II)-perchlorat: Ko., *Fr.* **61**, 339, 343. Potentiometrische Titration von Milchsäure sowie von Gemischen mit Essigsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Natriumlactat mit Natronlauge bei 20°: AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 107, 118, 120, 122, 124, 133, 135. Bestimmung durch jodometrische Titration: Ko., *Fr.* **60**, 456. Bestimmung durch Extraktion aus mit Ammoniumsulfat gesättigter Lösung mit Äther, Umsetzung der Milchsäure mit frisch gefälltem Zinkhydroxyd und Bestimmung des Zinkgehalts der wäßr. Lösung: GOTO, *Ber. Physiol.* **36**, 348; *C.* **1926** II, 2207. Messung der glykolytischen Milchsäure-Bildung durch manometrische Bestimmung des Kohlendioxyds, das durch die entstehende Milchsäure aus Bicarbonat-Lösung in Freiheit gesetzt wird: WARBURG, *Bio. Z.* **142**, 330; **152**, 51; **164**, 481; NEGELEIN, *Bio. Z.* **158**, 121; vgl. auch die zusammenfassenden Darstellungen von O. WARBURG, Über den Stoffwechsel der Tumoren [Berlin 1926], S. 1; P. RONA, Praktikum der physiologischen Chemie, 1. Teil [Berlin 1926], S. 198; H. A. KREBS in C. OPPENHEIMER, L. PINCUSSEN, Die Methodik der Fermente [Leipzig 1929], S. 635; E. WALDSCHMIDT-LEITZ, A. K. BALLS in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, 2. Teil [Berlin 1935], S. 804.

Bestimmung in biologischen Materialien nach der Methode von FÜRTH, CHARNASS (*Bio. Z.* **26**, 199, 210) nach Abtrennung der Milchsäure durch Ausschütteln mit Isoamylalkohol: OHLSON, *Skand. Arch. Physiol.* **33** [1916], 231; RIESENFELD, *Bio. Z.* **109**, 249; MEYERHOF, *Pflügers Arch. Physiol.* **182** [1920], 235; LAQUER, *H.* **116**, 174; PARNAS, LASKA-MINTZ, *Bio. Z.* **116**, 65 Anm.; FÜRTH, LIEBEN, *Bio. Z.* **128**, 145; nach Extraktion der Milchsäure mit Alkohol und gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung: P., *Zbl. Physiol.* **30** [1916], 7; MEY., *Pflügers Arch. Physiol.* **188** [1921], 117; nach Extraktion von mit Salzsäure und Sublimat (nach SCHENK) enteiweißten Lösungen mit Äther: LAQUER, *H.* **116**, 174; nach Enteiweißung durch Behandeln mit Salzsäure und Sublimat und Entzuckern des Schenk-Filtrates durch Fällung mit Kupfersulfat und Kalkmilch: MEY., *Pflügers Arch. Physiol.* **204**, 306; *C.* **1924** II, 1220; *H.* **141**, 316; MEY., LOHMANN, *Bio. Z.* **168**, 137 Anm. 2 und 4; HIRSCH-KAUFFMANN, *H.* **140**, 29; EMBDEN, *H.* **143**, 297; ZONDEK, MATAKAS, *Bio. Z.* **188**, 43; TANAKA, ENDO, *Bio. Z.* **210**, 126. Bei der Bestimmung nach FÜRTH, CHARNASS (*Bio. Z.* **26**, 199, 210) wird der durch Permanganat-Oxydation in schwefelsaurer Lösung entstandene Acetaldehyd unter Luftdurchleiten in eine $NaHSO_3$-Lösung destilliert, das überschüssige Sulfit wegtitriert, die Acetaldehyd-Disulfitverbindung mit Dicarbonat gespalten und das in Freiheit gesetzte Disulfit mit Jod titriert; Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung von Milchsäure in biologischen Materialien: CLAUSEN, *J. biol. Chem.* **52**, 264; vgl. a. HILL, LONG, LUPTON, *Pr. roy. Soc.* [B] **96**, 447; *C.* **1924** II, 1820; MEYERHOF, *Pflügers Arch. Physiol.* **204**, 305; BOYLAND, *Biochem. J.* **22**, 240. Einfluß von Glucose auf die Bestimmung von Milchsäure durch Oxydation mit Permanganat: B., *Biochem. J.* **22**, 237.

FRIEDEMANN, COTONIO, SHAFFER (*J. biol. Chem.* **73**, 336) beschreiben eine Modifikation der Milchsäure-Bestimmung, bei der die Oxydation durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Mangan(II)-sulfat ausgeführt wird; unter diesen Bedingungen verläuft die Oxydation zu Acetaldehyd und Kohlendioxyd schneller, und es besteht keine Gefahr der Weiteroxydation des Acetaldehyds zu Essigsäure; über die Ausführung dieser Methode, bei der das an Acetaldehyd gebundene Disulfit in der oben angegebenen Weise titriert wird, vgl. a. H. A. DAVENPORT, Co., *J. biol. Chem.* **73**, 359; KRISHNA, SREENIVASAYA, *Biochem. J.* **22**, 1170; H. A. DAVENPORT, H. K. DAVENPORT, *J. biol. Chem.* **76**, 652; LEHNARTZ, *H.* **179**, 3; FRIEDEMANN, KENDALL, *J. biol. Chem.* **82**, 26. Zur Oxydation der Milchsäure kann auch kolloidales Mangandioxyd in phosphorsaurer Lösung in Gegenwart von Mangan(II)-sulfat verwendet werden (FR., KE.). Manometrische Bestimmung des bei der Oxydation von Milchsäure durch Permanganat in Gegenwart von Mangan(II)-sulfat (s. o.) entstandenen Kohlendioxyds: BAUMBERGER, FIELD, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **25**, 87; *C.* **1929** I, 1844. Nach DAVENPORT, DAVENPORT (*J. biol. Chem.* **76**, 655) stört Trichloressigsäure die Milchsäure-Bestimmung nach FRIEDEMANN, COTONIO, SHAFFER (s. o.) nicht; MEYERHOF, LOHMANN (*Bio. Z.* **196**, 39) und LEHNARTZ (*H.* **179**, 7) fanden dagegen bei Anwendung dieser Methode auf Trichloressigsäure enthaltende Filtrate zu niedrige Milchsäurewerte. Mikromethode zur Bestimmung von Milchsäure und milchsauren Salzen in reinen Lösungen durch Oxydation mit 0,15% Kaliumdichromat in 25%iger Schwefelsäure in geschlossenem Gefäß bei 70° zu Essigsäure und Kohlendioxyd und Rücktitration des nicht verbrauchten Dichromats: HANSEN, *Bio. Z.* **167**, 58. Bestimmung in biologischen Materialien, insbesondere in Blut, nach Enteiweißung und Entfernung der Kohlenhydrate durch Zersetzung mit 50%iger Schwefelsäure bei 140°, Einleiten des entstandenen Acetaldehyds in $NaHSO_3$-Lösung und Titration des an Acetaldehyd gebundenen $NaHSO_3$: CLAUSEN, *J. biol. Chem.* **52**, 269; LONG, *J. Physiol.* **58**, 457; *C.* **1924** II, 852; BREHME, BRAHDY, *Bio. Z.* **175**, 348; RIEGEL, *J. biol. Chem.* **74**, 124.

Colorimetrische Bestimmung in enteiweißten und von Kohlenhydraten befreiten Lösungen nach Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf Grund der Farbreaktionen des bei der Zersetzung der Milchsäure entstandenen Acetaldehyds mit Kodein nach DENIGÈS (*Bl.* [4] **5**, 647; *A. ch.* [8] **18**, 179): CHELLE, *Bl. Trav. Pharm. Bordeaux* **1914**, 193; SERVANTIE, *C. r. Soc. Biol.* **92** [1925], 700; vgl. DISCHE, LASZLO, *Bio. Z.* **187**, 345; mit alkoh. Guajacol-Lösung nach DENIGÈS: HARROP, *Ber. Physiol.* **6**, 524; *C.* **1921** IV, 93; vgl. SLUITER, *Klin. Wschr.* **4** [1925], 1502; DI., L., *Bio. Z.* **187**, 345; mit alkoh. Veratrol-Lösung: MENDEL, GOLDSCHEIDER, *Klin. Wschr.* **4**, 1502; *C.* **1925** II, 1547; *Bio. Z.* **164**, 165; M., *Bio. Z.* **202**, 390; vgl. DI., L., *Bio. Z.* **187**, 346; HANSEN, RIESSER, NAGAYA, *Bio. Z.* **196**, 302. Colorimetrische Bestimmung im Blut auf Grund der Farbreaktion mit Hydrochinon und konz. Schwefelsäure: DI., L., *Bio. Z.* **187**, 357; vgl. DEUTSCHBERGER, *Bio. Z.* **198**, 283. Zur Bestimmung im Blut nach FÜRTH, CHARNASS (*Bio. Z.* **26**, 199) vgl. MACLEOD, *Ber. Physiol.* **16**, 90; *C.* **1923** IV, 137; COLLAZO, SUPNIEWSKI, *C. r. Soc. Biol.* **92**, 370; *C.* **1925** II, 963; zur Bestimmung im Blut nach FRIEDEMANN, COTONIO, SHAFFER (*J. biol. Chem.* **73**, 336; s. o.) und nach CLAUSEN (*J. biol. Chem.* **52**, 269; s. o.) vgl. RONZONI, WALLEN-LAWRENCE, *J. biol. Chem.* **74**, 365. Zur Bestimmung in Blut und Harn nach BELLET (*Bl.* [4] **13**, 565) vgl. FREJKA, VŠETEČKA, *Spisy přírodov. Mas. Univ.* **1925**, Nr. 60; *Ber. Physiol.* **38**, 555; *C.* **1926** I, 990; **1927** I, 2457. Colorimetrische Bestimmung im Harn auf Grund der Farbreaktion mit

alkoh. Kodein-Lösung und konz. Schwefelsäure: POLONOWSKI, *C. r. Soc. Biol.* **83**, 475; *C.* **1920** IV, 68. Bestimmung im Harn nach FÜRTH, CHARNASS nach vorheriger Fällung mit Phosphorwolframsäure und Behandlung mit Kupfersulfat + Kalkmilch: WARKANY, *Bio. Z.* **184**, 478. Bestimmung von Milchsäure im Mageninhalt: EGE, *Bio. Z.* **134**, 482. Zur Bestimmung in der Milch vgl. STRAUB, *R.* **46**, 870, 877.

Bestimmung von Milchsäure neben Lactylmilchsäure und Lactid: EDER, KUTTER, *Helv.* **9**, 575. Bestimmung in Gegenwart von Ameisensäure und Essigsäure: ONODERA, *Ber. Ohara-Inst.* **1** [1917], 247; in Gegenwart von anderen organischen Säuren nach einer Modifikation der Verfahren von KUNZ (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **4**, 673; *C.* **1901** II, 602) und von PHELPS, PALMER (*Am. Soc.* **39**, 136): NELSON, *J. Assoc. agric. Chemists* **9**, 331; *C.* **1926** II, 2207; Bestimmung in Wein auf Grund der Verteilungskoeffizienten der organischen Säuren des Weins zwischen Wasser und Äther: v. FELLENBERG, *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **13**, 1; *C.* **1922** IV, 64, 677; durch Stufentitration: TILLMANS, WEILL, *Z. Unters. Lebensm.* **57**, 516; *C.* **1929** II, 2119. Zur Bestimmung in Wein vgl. a. BONIFAZI, *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **17**, 9; *C.* **1926** I, 3365.

Salze der dl-Milchsäure (dl-Lactate).

Lithiumlactat. Dialyse durch Kollodiummembranen in Gegenwart von Gelatine und physiologischer Kochsalz-Lösung bei 38°: WITTGENSTEIN, GAEDERTZ, *Bio. Z.* **176**, 14. — Natriumlactat $NaC_3H_5O_3$. Erstarrungspunkte 10—50%iger wäßriger Lösungen: NEUBERG, REINFURTH, *B.* **53**, 1788. Siedepunkte 32—80%iger wäßriger Lösungen: N., R. Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe 40—90%iger wäßriger Lösungen bei 25°: N., R. Dichte 30—80%iger wäßriger Lösungen bei 15°: N., R. Viscosität 30—80%iger wäßriger Lösungen bei Temperaturen zwischen —20° und +100°: N., R. Lösungsvermögen von Natriumlactat-Lösung für Borsäure: POHL, D. R. P. 383293; *C.* **1924** II, 545; *Frdl.* **14**, 1472; KOLTHOFF, *R.* **45**, 610. Doppelbrechung rotierender wäßriger Lösungen: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 15. Potential einer 0,5n-Natriumlactat-Lösung von p_H 8,0 gegen eine Sauerstoff-Elektrode in Abhängigkeit von der Zeit: v. EULER, OELANDER, *Z. anorg. Ch.* **149**, 15. Leitfähigkeitstitration von Calciumchlorid mit Natriumlactat bei 38°: SHEAR, KRAMER, RESNIKOFF, *J. biol. Chem.* **83**, 726. — Kaliumlactat $KC_3H_5O_3$. Dichte 30—80%iger wäßriger Lösungen bei 15°: NEUBERG, REINFURTH, *B.* **53**, 1788. Lösungsvermögen von Kaliumlactat für Jod und für Trioxymethylen sowie von wäßr. Kaliumlactat-Lösung für Salicylsäure: POHL, D. R. P. 388293; *C.* **1924** II, 545; *Frdl.* **14**, 1472. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 18°: DIETZEL, ROSENBAUM, *Z. El. Ch.* **33**, 196. — Kupferlactate: $Cu(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Über die koagulierende Wirkung auf verschiedene Sole vgl. SCHILOW, *Ph. Ch.* **100**, 436. Adsorption von Kupferlactat aus wäßr. Lösung an aktivierte Holzkohle: SCH., LEPIN, *Ph. Ch.* **94**, 45; SCH., *Ph. Ch.* **100**, 426; an Nickelpulver und an Aluminiumoxyd: SCH., *Ph. Ch.* **100**, 426, 429. Wasserstoffionenkonzentration wäßr. Lösungen: WARK, *Soc.* **1927**, 1758. Fügt man zu wäßr. Kupferlactat-Lösung 1 Mol Natriumhydroxyd, so entsteht in der Lösung ein neutrales Salz, vermutlich $Na_2[Cu(C_3H_4O_3)_2]$, das teilweise in Natriumlactat und Kupferhydroxyd gespalten ist; bei Zugabe eines weiteren Mols Natronlauge wird die Lösung alkalisch und scheidet beim Erhitzen das gesamte Kupfer als Oxyd aus; versetzt man Kupferlactat-Lösung mit mehr als 2 Mol Natronlauge, so entsteht eine intensiv gefärbte alkalische Lösung, die ähnlich wie Fehlingsche Lösung Glucose oxydiert (WARK, *Soc.* **123**, 1822). Potentiometrische Bestimmung der Kupferionen-Konzentration in Gegenwart von Natronlauge: WARK, *Soc.* **123**, 1823. — $Na_2[Cu(C_3H_4O_3)_2] + 2CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Lösen von wasserfreiem Kupferlactat in der berechneten Menge Natriumäthylat-Lösung (WARK, *Soc.* **1927**, 1757). Blaßviolette Krystalle, die bei 110° den Krystallalkohol abgeben. Zersetzt sich oberhalb 110°. — Silberlactat $AgC_3H_5O_3 + H_2O$. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 42.

Calciumlactate: Über die Herstellung fester Calciumsalze, die auf 1 Mol Calciumlactat 3 und mehr Mol Milchsäure enthalten, vgl. REINFURTH, D. R. P. 346521; *C.* **1922** II, 808; *Frdl.* **13**, 1087. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3 + 2H_2O$. *Darst.* Durch Mischen von fein gemahlenem Calciumlactat mit 2 Mol 90%iger Milchsäure und Trocknen der Mischung bei gelinder Temperatur (v. WÜLFING, D. R. P. 414171; *C.* **1925** II, 764; *Frdl.* **15**, 1721). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 22,5°: DE GARCÍA, *An. Soc. quím. arg.* **8** [1920], 387. Dialyse durch Kollodiummembranen in Gegenwart von Gelatine und physiologischer Kochsalz-Lösung bei 38°: WITTGENSTEIN, GAEDERTZ, *Bio. Z.* **176**, 12. Dissoziationsgrad wäßr. Lösungen von Calciumlactat bei 25°: HOLWERDA, *Bio. Z.* **126**, 467. Eingabe von Calciumlactat beeinflußt den Calciumgehalt des Blutplasmas beim normalen Menschen kaum (MASON, *J. biol. Chem.* **47**, 3). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + CaCl_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Calciumlactat und konz. Calciumchlorid-Lösung (FELHEIM, D. R. P. 409762; *C.* **1925** I, 1909; *Frdl.* **15**, 1720). Leicht löslich in kaltem Wasser. Luftbeständig. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + BaBr_2$ (FELHEIM). — Bariumlactat $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Krystallisiert nur aus barythaltiger Lösung (KRAUSKOPF, CARTER, *Am. Soc.* **48**, 1474). Beim Eindampfen

einer neutralen oder einer sauren Lösung bleibt Bariumlactat in sirupöser oder glasiger Form zurück; die Krystallisation wird durch Lactid verhindert. — Zinklactate: $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 469. Trennung von den Zinksalzen der akt. Milchsäuren durch fraktionierte Krystallisation bei 35°: PEDERSON, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **68**, 161. — $Zn(C_3H_5O_3)_2$ [aus $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ durch Trocknen bei 110°]. Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 35°: PED., PET., FRED. Wärmetönung beim Lösen in Wasser und verd. Salzsäure: MEYERHOF, *Bio. Z.* **129**, 602. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen (Bildung von festem ZnO): 632,5 kcal/Mol (MEY., *Bio. Z.* **129**, 599; *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 25; *C.* **1922** III, 1235). — Quecksilber(II)-lactat $Hg(C_3H_5O_3)_2$. Titrimetrische Quecksilberbestimmung: IONESCU-MATIU, BORDEIANU, *Bulet. Soc. chim. România* **9**, 14; *C.* **1928** I, 385.

Aluminiumlactate: $Al(C_3H_5O_3)_3$. Löslich in Wasser. Therapeutische Verwendung als „Lactinin": ANONYMUS, *P. C. H.* **67**, 315; *C.* **1926** II, 67. — $HO \cdot Al(O_2C \cdot CH_3)C_3H_5O_3$. Krystallinisches Pulver (WOBBE, *Ar.* **1927**, 563). Löslich in 2 Tln. Wasser mit saurer Reaktion, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird unter dem Namen Alacetan therapeutisch verwendet. — Yttriumlactat $Y(C_3H_5O_3)_3 + 2H_2O$. Nadeln. 1 l gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 1,1 g Salz (JANTSCH, *Z. anorg. Ch.* **153**, 13). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: J. — Lanthanlactate: $La(C_3H_5O_3)_3 + 6H_2O$. Scheidet sich unterhalb 13° aus (J.). Nadeln. Leichter löslich als das Trihydrat. — $La(C_3H_5O_3)_3 + 3H_2O$. Prismen. 1 l gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 40,58 g Salz (J.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: J. — Praseodymlactat $Pr(C_3H_5O_3)_3 + 2^1/_2H_2O$. Lauchgrüne Prismen. 1 l gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 24,84 g Salz (J.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: J. — Neodymlactat $Nd(C_3H_5O_3)_3 + 2^1/_2H_2O$. Hellrotviolette Prismen. 1 l gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 24,78 g Salz (J.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: J. — Samariumlactat $Sm(C_3H_5O_3)_3 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. 1 l gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 11,47 g Salz (J.). Reflexionsspektrum: EPHRAIM, RÂY, *B.* **62**, 1650. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: J. — Gadoliniumlactat $Gd(C_3H_5O_3)_3 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. 1 l gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20° 3,83 g Salz (J.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20°: J.

Basisches Bleilactat $3PbO + 2C_3H_6O_3$. Körniger amorpher Niederschlag. Löslich in Essigsäure, Milchsäure und Alkalilauge, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (PALM, *Fr.* **22** [1883], 223; **26** [1887], 33; SUZUKI, HART, *Am. Soc.* **31** [1909], 1365). — Antimonyllactat. Toxische Wirkung auf Ratten und auf Trypanosoma equiperdum: VOEGTLIN, SMITH, *J. Pharm. exp. Therap.* **15**, 457; *C.* **1920** III, 729. — Wismutlactate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 19: Wismut [Berlin 1927], S. 186. — $Bi(C_3H_4O_3)(C_3H_5O_3)$. *B.* Durch Sättigen von siedender Milchsäure-Lösung mit frisch gefälltem Wismuthydroxyd (MOLES, PORTILLO, *An. Soc. españ.* **20**, 573; *C.* **1924** I, 33). Aus dem Heptahydrat durch Überleiten eines trocknen Luftstromes bei 150° (MO., P., *An. Soc. españ.* **22**, 136; *C.* **1925** I, 2368). D: 2,926; 100 g einer bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,77 g (MO., P., *An. Soc. españ.* **20**, 573). — $Bi(C_3H_4O_3)(C_3H_5O_3) + 7H_2O$. Wasserdampfdruck zwischen 10,2° und 60°: MO., P., *An. Soc. españ.* **22**, 137. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 12,6 g Salz (MO., P., *An. Soc. españ.* **22**, 140). Dichte, Viscosität und Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 25°: MO., P., *An. Soc. españ.* **22**, 138. Molekulare Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung bei 18°: MO., P., *An. Soc. españ.* **22**, 142. — Uranyllactat $UO_2(C_3H_5O_3)_2$. Fast zitronengelb, mikrokrystallinisch. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 247). Beim Erhitzen bis auf 300° verändert sich die Farbe nicht (MÜ.). Die wäßr. Lösung ist im Dunkeln und im diffusen Licht beständig, zersetzt sich jedoch im Sonnenlicht auch bei Ausschluß von Luft (COURTOIS, *Bl.* [4] **33**, 1781). — Mangan(II)-lactat $Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 292. — Eisenlactate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59: Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 532. — $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Technische Darstellung: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, Berlin [1931], S. 115. Magnetische Susceptibilität eines Präparates mit $2^1/_2 H_2O$: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 496; *C.* **1928** II, 2626. — $Na[Fe^{III}(C_3H_4O_3)_2] + 2H_2O$. Fast farblose, in dickerer Schicht blaßgrüne Blättchen von zunächst indifferentem, dann schwach nußartigem Geschmack (HOFMANN, *B.* **53**, 2224; D. R. P. 335475; *C.* **1921** II, 1062; *Frdl.* **13**, 1016). Gibt bei 80° das Krystallwasser ab. Bei 20° unlöslich in Wasser; beim Schütteln mit Wasser entsteht ein blaßgelbes Suspensoid von neutraler Reaktion. Löst sich sehr langsam in 15%iger Essigsäure und in 1%iger Salzsäure. Gibt bei längerem Aufbewahren mit 3% wäßr. Ammoniak Bräunung, in der Siedehitze fällt allmählich Eisen(III)-hydroxyd aus. Ist bei 20° gegen Natriumdicarbonat-Lösung beständig. Liefert mit verd. Natronlauge ein lebhaft rotes Pulver. Reagiert mit Kaliumrhodanid und Kaliumeisen(II)-cyanid erst nach Zusatz von Salzsäure. Beim Erhitzen auf ca. 300° entstehen Acetaldehyd und andere Produkte. Gibt im direkten Sonnenlicht Aldehyd und einen braungelben Rückstand. Beim Erhitzen

mit konz. Schwefelsäure wird Kohlenoxyd gebildet. Gibt mit Tannin-Lösung nach mehreren Stunden eine blauviolette Färbung. — Über ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz aus Eisen(III)-lactat und glycerinphosphorsaurem Calcium vgl. E. MERCK, WEBER, D. R. P. 331695; *C.* **1921** II, 557; *Frdl.* **13**, 947. [KOBEL]

Funktionelle Derivate der dl-Milchsäure.

α-Acetoxy-propionsäure, Acetylmilchsäure $C_5H_8O_4$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 279). Beziehungen zwischen der Stärke des sauren Geschmacks und dem p_H der wäßr. Lösung: PAUL, *Z. El. Ch.* **28**, 440; *C.* **1922** IV, 1160.

α-[Dithiocarbäthoxy-oxy]-propionsäure, O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure, Äthylcarbothiolonmilchsäure $C_6H_{10}O_3S_2$ = $C_2H_5\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Milchsäure mit Schwefelkohlenstoff und starker Natronlauge und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Äthylbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOLMBERG, *B.* **59**, 1561). — Prismen (aus Wasser). F: 73—74°. Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung enthält 3,67 g/l. — Läßt sich mit Hilfe der opt.-akt. α-Phenäthylamine in die akt. Komponenten spalten (H., *B.* **59**, 1562; *Ph. Ch.* [A] **137**, 21).

Dilactylsäure, Dimilchsäure, Diäthyläther-α.α'-dicarbonsäure $C_6H_{10}O_5$ = $O[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ (E I 108). F: 112—113° (GODCHOT, VIÈLES, *C. r.* **193** [1931], 1430), 112° (V., *A. ch.* [11] **3** [1935], 154).

Ein größtenteils aus racem. Dilactylsäure bestehendes Präparat (vgl. H 279; E I 108) erhielten DIETZEL, KRUG (*B.* **58**, 1312; *Ar.* **1926**, 121) durch mehrstündiges Erhitzen von Bariumlactat auf 180—200°. Darstellung aus α-Brom-propionsäure-äthylester und der Natriumverbindung des Milchsäureäthylesters: D., K. — Absorptionsspektrum in Chloroform, in frisch bereiteter wäßr. Lösung und in wäßr. Lösung nach längerem Aufbewahren oder mehrstündigem Kochen: D., K., *B.* **58**, 1308, 1310.

Phosphorigsäure-bis-[α-carboxy-äthylester] $C_6H_{11}O_7P$ = $HO\cdot P[O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphortrijodid auf reine konz. Milchsäure und Behandlung des erhaltenen Anhydrids (s. u.) mit Wasser (GAUCHER, ROLLIN, *C. r.* **172**, 390; *C.* **1921** I, 562). — $Ca_3(C_6H_8O_7P)_2 + 8H_2O$. Löslich in Wasser. Ist in neutraler oder schwach saurer Lösung unbegrenzt haltbar; zersetzt sich in alkal. Lösung unter Abscheidung von Calciumphosphit.

Anhydrid $C_6H_9O_6P$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Prismen. F: 120° (GAUCHER, ROLLIN, *C. r.* **172**, 390; *C.* **1921** I, 562). — An trockner Luft beständig.

Milchsäuremethylester, Methyllactat $C_4H_8O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 280; E I 108). *B.* Bei der Einw. von Methanol auf Milchsäure-anhydrosulfit (S. 208) (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1554). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumnitrit auf dl-Alanin-methylester-hydrochlorid in schwach salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 410). — *Darst.* Durch Destillation von ca. 75%iger Milchsäure mit überschüssigem Methanol bei Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 61, 65; *C.* **1920** I, 817). Man erhitzt Milchsäure (D: 1,21) unter vermindertem Druck auf 100—120°, bis ein Gewichtsverlust von 20% eingetreten ist, und kocht 75 Stdn. mit 2—3 Mol Methanol (SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 414; *C.* **1924** II, 1457). — Kp: 144,8° (W., BAI.); Kp_{760}: 143° (LECAT, *R.* **45**, 622; **46**, 243); Kp_{25}: 60° (S., P.). Ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **10** [1925], 104). Methyllactat bildet azeotrope Gemische mit Camphen (?) (Kp_{760}: 140°; 85 Gew.-% Methyllactat), α-Pinen (Kp_{760}: 138°; 77 Gew.-% Methyllactat), p-Xylol (Kp_{760}: 130,8°; 40 Gew.-% Methyllactat), Äthylbenzol (Kp_{760}: 129,4°; 35 Gew.-% Methyllactat) (LE., *R.* **46**, 243), m-Xylol (Kp_{760}: 131,2°; 42,5 Gew.-% Methyllactat) (LE., *R.* **45**, 622), Propylbenzol (Kp_{760}: 140°; ca. 88 Gew.-% Methyllactat) (LE., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 117), Propylbutyrat (Kp_{760}: 137,5°; 46 Gew.-% Methyllactat) (LE., *R.* **45**, 622) und Isobutylisobutyrat (Kp_{760}: 142,5°; ca. 85 Gew.-% Methyllactat) (LE., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 112).

Gibt bei der Oxydation mit Luft in der Wärme und am Licht (SIMON, *C. r.* **175**, 490; S., PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 416; *C.* **1924** II, 1457) oder beim Leiten des Dampfes mit Sauerstoff über erhitztes Vanadinpentoxyd (C. H. BOEHRINGER SOHN, D. R. P. 447838; *Frdl.* **15**, 382) Brenztraubensäure-methylester. — Bactericide Wirkung gegen Bac. paratyphi B und Bact. coli: LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **10**, 105; *C.* **1926** I, 138. — Verwendbarkeit in Lösungsmitteln für Nitrocellulose: DAVIDSON, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 670. — Carbanilsäurederivat (Phenylurethan) $C_{11}H_{13}O_4N$. F: 67—68° (BLAISE, *C. r.* **174**, 1554).

α-Acetoxy-propionsäure-methylester, Acetylmilchsäure-methylester $C_6H_{10}O_4$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 168—170° (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1552).

Milchsäureäthylester, Äthyllactat $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 280; E I 109). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumnitrit auf dl-Alanin-äthylester-hydrochlorid in Wasser bei Zimmertemperatur (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 412). —

Darst. Durch Destillation von ca. 75%iger Milchsäure mit überschüssigem Alkohol bei Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 60, 65; *C.* **1920** I, 817). Man erhitzt Milchsäure (D: 1,21) unter vermindertem Druck auf 100—120°, bis ein Gewichtsverlust von 20% eingetreten ist, und kocht 50 Stdn. mit 2—3 Mol Alkohol (SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol* **6**, 414; *C.* **1924** II, 1457). Durch Kochen von 20 g Zinklactat mit 48 cm^3 absol. Alkohol und 4,2 cm^3 konz. Schwefelsäure (RONA, ITELSOHN-SCHECHTER, *Bio. Z.* **203**, 293). — Kp_{760}: 153,9° (LECAT, *R.* **45**, 622; **46**, 245), 154,0° (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 18), 154,8° (W., BAI.); Kp_{23}: 67° (W., BAI.); Kp_{20}: 65° (S., P.); Kp_{10}: 51—52° (R., I.-SCH.). Dampfdruckkurve: DAVIDSON, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 672. D_0^0: 1,0545 (W., BAI.). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Absorptionsspektrum im Ultrarot bis 2,35 μ: SMITH, BOORD, *Am. Soc.* **48**, 1515. Verdampfungsgeschwindigkeit: DA., *Ind. Eng. Chem.* **18**, 675; TRICKEY, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 643; *C.* **1927** II, 1396. Äthyllactat ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (LOCKEMANN, ULLRICH, *Desinf.* **10** [1925], 104). Lösungsvermögen für Nitrocellulose: TR. Azeotrope Gemische, die Äthyllactat enthalten, s. in der untenstehenden Tabelle.

Äthyllactat enthaltende azeotrope Gemische.

Komponente	Kp_{760} °	Äthyllactat in Gew.-%	Komponente	Kp_{760} °	Äthyllactat in Gew.-%
Pentachloräthan[4]	153,45	65	Mesitylen[5]	150,05	73
1.2.3-Trichlor-propan[1]	ca. 153,5	ca. 85	n-Hexylalkohol[7]	153,6	82
Camphen[3]	144,95	55	Cyclohexanol[1]	153,75	ca. 95
α-Pinen[3]	143,1	49,8	Chloracetal[1]	ca. 152,5	73
Brombenzol[1]	149,7	53	Cyclohexanon[3]	153,55	66
m-Xylol[2]	137	10	Propylisovalerianat[6]	150	ca. 60
Pseudocumol[7]	152,4	ca. 73			

[1]) LECAT, *R.* **45**, 622. — [2]) L., *R.* **46**, 243. — [3]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 174, 175. — [4]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 290. — [5]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 25. — [6]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 112. — [7]) L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 18, 20.

Äthyllactat wird beim Einleiten von Luft unter Rühren langsam unter Bildung von Brenztraubensäureäthylester, Acetaldehyd und Kohlendioxyd oxydiert; bei Siedetemperatur verläuft die Oxydation rascher und man erhält außerdem Lactylmilchsäureäthylester und andere Produkte (SIMON, *C. r.* **175**, 490; S., PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 415; *C.* **1924** II, 1457); die Oxydation durch Luft wird durch platiniertes Silber und durch Mangan(II)-lactat verhindert (S., P.). Beim Leiten des Dampfes mit Sauerstoff über erhitztes Vanadinpentoxyd entsteht Brenztraubensäureäthylester (C. H. BOEHRINGER SOHN, D.R.P. 447838; *Frdl.* **15**, 382). Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid Chlorsulfinylmilchsäure-äthylester (BERGMANN, MIEKELEY, *H.* **140**, 144). Geschwindigkeit der Verseifung in wäßr. Alkohol und in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei 40,5°: BERGER, *R.* **43**, 169, 173. Geschwindigkeit der Veresterung mit Essigsäure und Mono-, Di- und Trichloressigsäure in Benzol bei 120°: PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **61**, 851; Ж. **61**, 36. Liefert bei längerer Einw. von Natriumcyanessigester in siedendem Alkohol sehr geringe Mengen α-Cyan-glutarsäure-diäthylester (INGOLD, *Soc.* **119**, 336, 338). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Schweineleber-Lipase: RONA, ITELSOHN-SCHECHTER, *Bio. Z.* **203**, 295. Bactericide Wirkung auf Bac. paratyphi B und Bact. coli: LOCKEMANN, ULRICH, *Desinf.* **10**, 105; *C.* **1926** I, 138. — Verwendung als technisches Lösungsmittel (Lactonal, Solactol): TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 145, 229; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 199; vgl. a. F. FLURY, O. KLIMMER in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 174.

$C_5H_{10}O_3 + ZrCl_4$. Sehr unbeständige Krystalle (JANTSCH, *J. pr.* [2] **115**, 17). — $ZrCl_2(C_5H_9O_3)_2$. Nadeln (J.).

Milchsäure-[β-chlor-äthylester], [β-Chlor-äthyl]-lactat $C_5H_9O_3Cl = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Kp: 218—220° (ABDERHALDEN, PAFFRATH, SICKEL, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 250; *C.* **1925** II, 934).

α-Äthoxy-propionsäure-äthylester, O-Äthyl-milchsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 280; E I 109). Kp_4: 50° (GOSS, INGOLD, *Soc.* **127**, 2779). Oberflächenspannung einer Lösung in Wasser bei 18°: RENQVIST, *Skand. Arch. Physiol.* **40** [1920], 123.

Allophanylmilchsäure-äthylester $C_7H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 281). Gibt beim Erhitzen auf 210° Milchsäureäthylester und Cyanursäure (GRANDIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 191).

Methyläthyläther-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester, Methyldiglykolsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 281). Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid zähflüssige Produkte, die sich bei der Destillation unter vermindertem Druck zersetzen (GODCHOT, *C. r.* **184**, 822).

α-Chlorsulfinyloxy-propionsäure-äthylester, Chlorsulfinylmilchsäure-äthylester $C_5H_9O_4ClS$ = $CH_3\cdot CH(O\cdot SOCl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf Milchsäureäthylester (BERGMANN, MIEKELEY, *H.* **140**, 144). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Nimmt an feuchter Luft rasch einen stechenden Geruch an. Kp_{15}: 95—96°. — Wird durch Wasser sofort zersetzt. Bei der Einw. auf Salpetersäure bilden sich Stickoxyde.

Milchsäurepropylester, Propyllactat $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Destillation von ca. 75%iger Milchsäure mit Propylalkohol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 60, 65; *C.* **1920** I, 817). Kp_{760}: 171,7° (W., B.; LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 116, 120); Kp_{18}: 71° (W., B.). D_0^0: 1,0135 (W., B.). Bildet azeotrope Gemische mit Camphen (Kp: ca. 156,2°; 17 Gew.-% Propyllactat), Mesitylen (Kp_{760}: 160,5°; 28 Gew.-% Propyllactat) und Cymol (Kp: ca. 167°; 60 Gew.-% Propyllactat) (L.).

Milchsäureisopropylester, Isopropyllactat $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 282). *Darst.* Durch Destillation eines Gemisches aus 212 g 85%iger Milchsäure, 450 g wasserfreiem Isopropylalkohol, 1 l Benzol und 5 g konz. Schwefelsäure (MCDERMOTT, *Org. Synth.* **10** [1930], 88). — Kp_{760}: 167,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 113). Bildet ein azeotropes Gemisch mit Phenol (Kp_{760}: 184,8°; 27 Gew.-% Isopropyllactat) (L.). — Verwendung als technisches Lösungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 147.

Milchsäurebutylester, Butyllactat $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Milchsäure (D: 1,21) unter vermindertem Druck auf 100—120°, bis ein Gewichtsverlust von 20% eingetreten ist, und kocht 25 Stdn. mit 2—3 Mol Butylalkohol (SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 414; *C.* **1924** II, 1457). Kp_{13}: 83°; Kp_{20}: 90°; D_4^{22}: 0,9803 (S., P.). — Wird bei längerem Durchleiten von Luft bei 180° langsam zu Brenztraubensäurebutylester oxydiert (S., *C. r.* **175**, 490; S., P.). — Physiologische Wirkung: FLURY, STARREK in K. B. LEHMANN, F. FLURY, Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel [Berlin 1938], S. 175. — Verwendung als technisches Lösungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 147, 229; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 200.

Milchsäure-sek.-butylester, sek.-Butyllactat $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Schwach fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp: 172°; D^{20}: 0,972 (TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 148). Schwer löslich in Wasser.

Milchsäureisobutylester, Isobutyllactat $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation von ca. 75%iger Milchsäure mit Isobutylalkohol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 60, 64; *C.* **1920** I, 817). — Kp_{760}: 182,15° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 113). 182° (W., B.); Kp_{17}: 76° (W., B.). D_0^0: 0,9928 (W., B.). Bildet ein azeotropes Gemisch mit o-Kresol (Kp_{760}: 193,3°; 31 Gew.-% Isobutyllactat) (L.). — Verwendung als technisches Lösungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 148.

Milchsäureisoamylester, Isoamyllactat $C_8H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 109). *B.* Man erhitzt Milchsäure (D: 1,21) unter vermindertem Druck auf 100—120°, bis ein Gewichtsverlust von 20% eingetreten ist, und kocht 25 Stdn. mit 2—3 Mol Isoamylalkohol (SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 414; *C.* **1924** II, 1457). Durch Destillation von 75%iger Milchsäure mit Isoamylalkohol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 61, 64; *C.* **1920** I, 817). — Kp_{760}: 202,4° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **49** [1929], 113), 202° (W., B.); Kp_{25}: 103—107° (S., P.); Kp_{23}: 98°; $Kp_{16,5}$: 93,5° (W., B.). D_0^0: 0,9768 (W., B.). Bildet azeotrope Gemische mit Phenol (Kp: ca. 203,5°; 88 Gew.-% Isoamyllactat) und mit o-Kresol (Kp_{760}: 204,2°; 82 Gew.-% Isoamyllactat) (L.). — Gibt beim längeren Durchleiten von Luft bei Siedetemperatur geringe Mengen Brenztraubensäure-isoamylester (S., *C. r.* **175**, 490; S., P.). — Verwendung als technisches Lösungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 148, 229.

α-Methyl-trimethylenglykol-α'-lactat, 3-Oxy-1-lactyloxy-butan $C_7H_{14}O_4$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 205.

Glycerin-α-lactat, α-Monolactin $C_6H_{12}O_5$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 109). Verwertung im Rattenorganismus: OZAKI, *Bio. Z.* **177**, 164; *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 342; *C.* **1926** II, 2451.

Lactylmilchsäure („Milchsäureanhydrid") $C_6H_{10}O_5$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 282). Die Einheitlichkeit der als Lactylmilchsäure beschriebenen Präparate ist fraglich. Die durch Erhitzen von Milchsäure auf 130° hergestellten Präparate des Hauptwerks werden von THURMOND, EDGAR (*Ind. Eng. Chem.* **16**, 826; *C.* **1924** II, 2137) als Lösungen von Lactid in Milchsäure angesehen. — Durch 10-stdg. Erhitzen von 90%iger Milchsäure auf 120° hergestellte Lactylmilchsäure wird von DIETZEL, KRUG (*B.* **58**, 1311; *Ar.* **1926**, 119) als gelbliches Öl, leicht löslich in Wasser (mit saurer Reaktion) und in organischen Lösungsmitteln beschrieben. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: D., K. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform und in Wasser, auch nach längerem Aufbewahren: D., K., *B.* **58**, 1308, 1310, 1311; *Ar.* **1926**, 126, 127. Acidität einer durch teilweise Hydrolyse von Lactid hergestellten wäßrigen Lösung von Lactylmilchsäure: RINGER, SKRABAL, *M.* **43**, 509. — Geschwindigkeit der Verseifung von Lactylmilchsäure durch Barytwasser und Soda-Lösung: R., SK., *M.* **43**, 520.

Lactylmilchsäure-äthylester $C_8H_{14}O_5$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. darüber FRANZEN, STERN, *H.* **121**, 197, 215.

Dilactylmilchsäure $C_9H_{14}O_7$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 283). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von Milchsäure unter vermindertem Druck vgl. DIETZEL, KRUG, *B.* **58**, 1314; *Ar.* **1926**, 123. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Chloroform: D., K., *B.* **58**, 1310; *Ar.* **1926**, 127.

Milchsäure-anhydrosulfit $C_3H_4O_4S$ = $\begin{array}{l}CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot O\\ \quad\;\; O \text{———} SO\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Milchsäure, neben [α-Chlor-propionyl]-milchsäure-chlorid (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1553). — Flüssigkeit. Kp_{19}: 72—74°. — Gibt beim Aufbewahren an der Luft Krystalle, die gegen 90° schmelzen und sich bei weiterem Aufbewahren in Milchsäure umwandeln. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120—125° unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Polylactiden, die beim Kochen mit Alkali in Milchsäure übergehen. Liefert beim Behandeln mit Methanol Milchsäuremethylester. Setzt sich mit α-Naphthylamin zu Milchsäure-α-naphthylamid um. Liefert mit Phenylhydrazin Thionyl-phenylhydrazin und Milchsäure.

α-[α-Chlor-propionyloxy]-propionylchlorid, [α-Chlor-propionyl]-milchsäure-chlorid $C_6H_8O_3Cl_2$ = $CH_3 \cdot CHCl \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Neben Milchsäure-anhydrosulfit bei der Einw. von Thionylchlorid auf Milchsäure (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1554). Durch Einw. von α-Chlor-propionylchlorid auf Milchsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Thionylchlorid (B., M.). — Kp_{19}: 100—103°.

Milchsäureamid, Lactamid $C_3H_7O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 283; E I 110). *B.* Das saure Sulfat entsteht bei 8-stdg. Erwärmen von Milchsäurenitril mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Natriumfluorid auf 70° (Roessler & Hasslacher Co., D. R. P. 463721; *Frdl.* **16**, 201). — Blättchen (aus Essigester). F: 73,5° (SCHMUCK, *Bio. Z.* **147**, 196). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Nr. 9, S. 9; zwischen Wasser und Olivenöl: WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222** [1929], 645. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 20°: C., B., *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Nr. 9, S. 10. Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: WA., *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 647.

Bleibt beim Erhitzen im Rohr auf 180° unverändert; zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniumcarbonat (SCHMUCK, *Bio. Z.* **147**, 196). Liefert im Ammoniakstrom beim Erhitzen auf 160—165° α-Lactylamino-propionamid (Syst. Nr. 365), beim Erhitzen bis auf 220° geringe Mengen einer Verbindung $(C_6H_{10}O_2N_2)_x$ (s. u.) (SCH., *Bio. Z.* **147**, 197, 198). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid und Destillation des Reaktionsprodukts im Hochvakuum 5-Methyl-1.2.3-oxthiazolidon-(4)-S-oxyd $\begin{array}{l}\quad\;\; OC — NH\\ CH_3 \cdot HC \cdot O \cdot SO\end{array}$ (Syst. Nr. 4444) (BERGMANN, MIEKELEY, *H.* **140**, 134, 144). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 950. — Gibt die Biuret-Reaktion (SCHMUCK, *Bio. Z.* **147**, 199).

Verbindung $(C_6H_{10}O_2N_2)_x$. *B.* Beim Erhitzen von Milchsäureamid im Ammoniakstrom bis auf 220° (SCHMUCK, *Bio. Z.* **147**, 197). — Bitter schmeckende amorphe Masse. Zersetzt sich bei 240°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaktion, unlöslich in Äther. — Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien kein Ammoniak ab.

α-Acetoxy-propionamid, Acetylmilchsäure-amid, O-Acetyl-lactamid $C_5H_9O_3N$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Acetylmilchsäure-chlorid (H **2**, 283) und Ammoniak in Äther (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2457). — F: 57°. Kp_2: 104—105°.

Milchsäureiminoäthyläther, Lactiminoäthyläther $C_5H_{11}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn man eine Lösung von je 1 Mol

Acetaldehyd, Äthylalkohol und wasserfreier Blausäure im gleichen Volumen Äther mit einigen Tropfen alkoh. Kaliumcyanid-Lösung versetzt und nach 1 Stde. mit Chlorwasserstoff sättigt (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2399). — Blätter (aus Benzol + Petroläther). F: 78°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Benzin. Ist im Vakuum über Phosphorpentoxyd beständig.

α-Oxy-propionitril, Milchsäurenitril, Acetaldehydcyanhydrin $C_3H_5ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$ (H 284; E I 110). E: —40,0°; Kp_{25}: 79° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266). Verzögert die Autoxydation von Styrol (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 688). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Natriumfluorid das saure Sulfat des Milchsäureamids (Roessler & Hasslacher Co., D. R. P. 463721; *Frdl.* **16**, 201). Liefert mit Resorcin in Äther beim Durchleiten von Chlorwasserstoff 6-Oxy-2-methyl-cumaranon-(3)-imid (Syst. Nr. 2642) (SLATER, STEPHEN, *Soc.* **117**, 317). Bei analoger Einw. auf Resorcinmonomethyläther bei Gegenwart von Zinkchlorid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser erhält man 6-Methoxy-2-methyl-cumaranon-(3) (Syst. Nr. 2403) (SL., ST.). — Hemmende Wirkung bei der Essigsäuregärung: WIELAND, BERTHO, *A.* **467**, 137. Über das physiologische Verhalten vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 950.

Lacthydroximsäureäthylester $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln einer äther. Lösung von Milchsäureiminoäthyläther mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2400). — Nadeln (aus Benzin + Tetrachlorkohlenstoff). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

Milchsäurehydrazid, Lactylhydrazin $C_3H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (H 285). *B.* Durch Erhitzen von Hydrazinlactat bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd im Vakuum auf ca. 110° (FRANZEN, STERN, *H.* **115**, 274).

Substitutionsprodukte der dl-Milchsäure.

β-Chlor-α-oxy-propionsäure, β-Chlor-milchsäure $C_3H_5O_3Cl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 286; E I 110). Liefert bei der Einw. von alkal. Natriumarsenit-Lösung β-Arsonomilchsäure (BAYER & Co., D. R. P. 401993; *Frdl.* **14**, 1339).

β-Chlor-α-äthoxy-propionsäure-äthylester, O-Äthyl-β-chlor-milchsäure-äthylester $C_7H_{13}O_3Cl = CH_2Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Chlor-α-äthoxy-propionimino-äthyläther-hydrochlorid durch Behandeln mit Wasser (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2402). — Kp_{25}: 108°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

β-Chlor-α-äthoxy-propionamid, O-Äthyl-β-chlor-milchsäure-amid $C_5H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-α-äthoxy-propioniminoäthyläther-hydrochlorid auf 100—120° (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2402). — Blättchen (aus Wasser). F: 114°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton, schwerer in Äther und Chloroform.

β-Chlor-α-oxy-propioniminoäthyläther, β-Chlor-lactiminoäthyläther $C_5H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von β-Chlor-milchsäure-nitril in Alkohol + Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2401). — Krystalle (aus Wasser). F: 110—112° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, Aceton und Alkohol, schwer in Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und Äther. Reagiert neutral. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

β-Chlor-α-äthoxy-propioniminoäthyläther, O-Äthyl-β-chlor-lactiminoäthyläther $C_7H_{14}O_2NCl = CH_2 \cdot Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von absol. Alkohol und Chlorwasserstoff auf β-Chlor-α-äthoxy-propionitril in Äther unter Druck (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2402). — $C_7H_{14}O_2NCl + HCl$. Liefert beim Erhitzen auf 100—120° β-Chlor-α-äthoxy-propionamid und Äthylchlorid. Gibt bei der Einw. von Wasser β-Chlor-α-äthoxy-propionsäure-äthylester.

β-Chlor-α-acetoxy-propioniminoäthyläther, O-Acetyl-β-chlor-lactiminoäthyläther $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von β-Chlor-α-acetoxy-propionitril in Alkohol + Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2401). — $C_7H_{12}O_3NCl + HCl$. F: ca. 120° (Zers.).

β-Chlor-α-oxy-propionitril, β-Chlor-milchsäure-nitril, Chloracetaldehydcyanhydrin $C_3H_4ONCl = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von α.β-Dichlor-diäthyläther mit wäßr. Kaliumcyanid-Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2400). — Dickes Öl. $Kp_{0,4}$: 77°. Schwer

löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Die wäßr. Lösung entwickelt beim Erwärmen mit Spuren von Alkalien lebhaft Blausäure.

β-Chlor-α-äthoxy-propionitril, O-Äthyl-β-chlor-milchsäure-nitril $C_5H_8ONCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dichlor-diäthyläther mit Quecksilbercyanid in Äther (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2401). — Leicht bewegliches Öl von rettigähnlichem Geruch. Kp_{12}: 75°; Kp: 172°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

β-Chlor-α-acetoxy-propionitril, O-Acetyl-β-chlor-milchsäure-nitril $C_5H_6O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Acetanhydrid auf β-Chlor-milchsäure-nitril (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 2401). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{10}: 96—97°.

β.β-Dichlor-α-acetoxy-propionitril, O-Acetyl-β.β-dichlor-milchsäure-nitril, Dichloracetaldehyd-acetylcyanhydrin $C_5H_5O_2NCl_2 = CHCl_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Hydrierung von β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäure-nitril in Gegenwart von Platinmohr in Äther (KÖTZ, *J. pr.* [2] **103**, 236). — Leicht bewegliche, etwas stechend riechende Flüssigkeit. Kp_6: 42—43°.

β.β.β-Trichlor-α-oxy-propionsäure, β.β.β-Trichlor-milchsäure $C_3H_3O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 286; E I 111). *B.* Beim Erhitzen von β.β.β-Trichlor-milchsäure-anilid (PASSERINI, *G.* **52** I, 434) oder von β.β.β-Trichlor-milchsäure-propylamid (P., *G.* **56**, 829) mit Salzsäure auf 80—100°. — Krystalle (aus Äther). F: 125° (P.). Koagulierende Wirkung auf Eiweiß-Sole: CIKÁNEK, HAVLÍK, KUBÁNEK, *Bio. Z.* **145**, 100. — Beim Bestrahlen wäßr. Lösungen des Natriumsalzes oder des Kaliumsalzes mit ultraviolettem Licht bildet sich Dichloracetaldehyd, der sich mit Semicarbazid in siedender essigsaurer Lösung zu Glyoxaldisemicarbazon umsetzt (JAEGER, *Soc.* **119**, 2073; J., BERGER, *R.* **41**, 79). Gibt beim Chlorieren konzentrierter Lösungen in der Wärme Trichlorbrenztraubensäure-hydrat (SKRAUP, WOLFSCHLAG, D.R.P. 418054; *C.* **1926** I, 229; *Frdl.* **15**, 154).

Äthylester $C_5H_7O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 287; E I 111).

H 287, Z. 14 v. u. statt „B. 3, 212“ lies „B. 5, 212“.

Amid $C_3H_4O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 288; E I 111). Liefert beim Schmelzen mit überschüssigem Harnstoff geringe Mengen Harnsäure (HORBACZEWSKI, *M.* **8** [1887], 201; BEHREND, *A.* **441**, 216).

Nitril, Chloralcyanhydrin $C_3H_2ONCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CN$ (H 288; E I 111). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 951.

Schwefel-, Selen- und Tellur-Analoga der dl-Milchsäure.

α-Mercapto-propionsäure, Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S = CH_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ (H 289; E I 112). *B.* Aus Trithiodilactylsäure (S. 212) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (LOVÉN, *J. pr.* [2] **29** [1884], 376) oder mit 2%igem Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **172**, 379) oder durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Blei-Kathode (LA., *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 150; *C.* **1928** II, 234). — Koagulierende Wirkung auf Eiweiß-Sole: CIKÁNEK, HAVLÍK, KUBÁNEK, *Bio. Z.* **145**, 100. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **172**, 380. Potentiometrische Titration mit 0,5 n-Natronlauge: CANNAN, KNIGHT, *Biochem. J.* **21**, 1385. Elektrolytische Dissoziationskonstante der Carboxylgruppe bei 25°: $2,0\times10^{-4}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit) (LA., *Z. anorg. Ch.* **172**, 380); bei 30°: $2,0\times10^{-4}$ bis $2,5\times10^{-4}$ (potentiometrisch ermittelt) (CA., KN., *Biochem. J.* **21**, 1389); Dissoziationskonstante der Mercaptogruppe bei 20°: $2,0\times10^{-11}$ (colorimetrisch ermittelt) (LA., *Z. anorg. Ch.* **172**, 383); bei 30°: 5×10^{-11} (potentiometrisch ermittelt) (CA., KN.). — Wird durch Coli-Bakterien unter Bildung von Schwefelwasserstoff abgebaut (YAOI, *Sci. Rep. Inst. infect. Diseases* **4** [1925], 155; *Ber. Physiol.* **38** [1927], 738). Oxydation im Organismus des Kaninchens bei peroraler und subcutaner Verabreichung: HILL, LEWIS, *J. biol. Chem.* **59**, 560. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung und Ammoniak eine rote Färbung (ANDREASCH, *M.* **49**, 131).

α-Äthylmercapto-propionsäure, S-Äthyl-thiomilchsäure $C_5H_{10}O_2S = CH_3\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von inakt. Thiomilchsäure mit Äthylbromid in alkal. Lösung (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 58). Durch Umsetzung von α-Brom-propionsäure mit Äthylmercaptan in alkal. Lösung (RAMBERG, zit. bei FITGER). — Flüssigkeit. Kp_{35}: 175° (R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,6\times10^{-5}$ (R.). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die opt.-akt. Komponenten spalten (F.).

S-Aminoformyl-thiomilchsäure $C_4H_7O_3NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Rhodan-propionsäure beim Aufbewahren an der Luft oder in schwach salzsaurer wäßriger Lösung (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 114, 117). — Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 125° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Wasser, Äther und Essigester,

schwer in Chloroform und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: F. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,26\times10^{-4}$. — Zersetzt sich teilweise in heißem Wasser. Liefert bei der Einw. von konz. Salzsäure 2.4-Dioxo-5-methyl-thiazolidin. Wird durch Alkalien unter Bildung von Thiomilchsäure hydrolysiert.

α-Rhodan-propionsäure, S-Cyan-thiomilchsäure $C_4H_5O_2NS = CH_3\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus α-brom-propionsaurem Kalium und Kaliumrhodanid in wenig Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 113). — Tafeln von stark saurem Geschmack (aus Benzol, Toluol oder Chloroform). F: 49,5—51°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: F., *J. pr.* [2] **123**, 115. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,62\times10^{-3}$. — Zerfließt an der Luft ziemlich schnell unter Bildung von S-Aminoformyl-thiomilchsäure, im Vakuum über Phosphorpentoxyd langsam unter Bildung von 2.4-Dioxo-5-methyl-thiazolidin und öligen Produkten. Gibt beim Aufbewahren in schwach salzsaurer Lösung S-Aminoformyl-thiomilchsäure. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf eine äther. Suspension entsteht 2.4-Dioxo-5-methyl-thiazolidin. Das Kaliumsalz gibt mit Anilin-hydrochlorid in wäßr. Lösung S-Aminoformyl-thiomilchsäure-anilid (Syst. Nr. 1647). — $NaC_4H_4O_2NS$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $KC_4H_4O_2NS$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Ca(C_4H_4O_2NS)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser).

Thiocarbonyl-bis-thiomilchsäure, „Trithiocarbondilactylsäure" $C_7H_{10}O_4S_3 = CS[S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ (vgl. H 291; E I 112).

a) Racemische Form. *B.* Neben der Mesoform aus Kaliumtrithiocarbonat und dl-α-brom-propionsaurem Kalium; scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch direkt ab (HOLMBERG, *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 1, 6, 15; *C.* **1922** III, 430). — Gelbe Prismen (aus Aceton oder aus wäßr. Alkohol). F: 154—155°. Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 3,0 g/l. — Zur Spaltung in opt.-akt. Komponenten mit Hilfe von d- und l-α-Phenäthylamin vgl. H., *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 9; *Ph. Ch.* [A] **137**, 21. Gibt beim Erwärmen mit Anilin und Wasser auf dem Wasserbad 3-Phenyl-5-methyl-rhodanin (Syst. Nr. 4298) (H., *J. pr.* [2] **81** [1910], 461). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit l-α-Phenäthylamin entsteht rechtsdrehender N.N'-Di-α-phenäthyl-thioharnstoff (H., *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 8). — $BaC_7H_8O_4S_3 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (H., *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 7).

b) Meso-Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 104—105° (HOLMBERG, *Ark. Kemi* **8**, Nr. 8, S. 3, 15; *C.* **1922** III, 430). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 27,4 g/l. — Gibt beim Erwärmen mit Anilin und Wasser 3-Phenyl-5-methyl-rhodanin (Syst. Nr. 4298). Liefert beim Erhitzen mit d-α-Phenäthylamin in Wasser linksdrehenden N.N'-Di-α-phenäthyl-thioharnstoff. — $BaC_7H_8O_4S_3 + 5H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

α-Carboxymethylmercapto-propionsäure, S-Carboxymethyl-thiomilchsäure, „α-Thiolactylglykolsäure" $C_5H_8O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 291). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 18°: $2,9\times10^{-5}$ (elektrometrisch ermittelt) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **140**, 297).

Diäthylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Thio-di-propionsäure, Thiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S = S[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

a) Racemische Form (H 291). Darstellung durch Umsetzung von α-brom-propionsaurem Kalium mit Kaliumsulfid in alkal. Lösung: BACKER, MEIJER, *R.* **46**, 213. — Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 18°: $2,4\times10^{-5}$ (potentiometrisch ermittelt) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **140**, 297). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd α.α'-Sulfon-dipropionsäure (LOVÉN, AHLBERG, *B.* **54**, 228; B., M.).

b) Meso-Form (H 292). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 18°: $2,7\times10^{-5}$ (potentiometrisch ermittelt) (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **140**, 297). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd α.α'-Sulfon-di-propionsäure (LOVÉN, AHLBERG, *B.* **54**, 228).

Diäthylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Sulfon-di-propionsäure $C_6H_{10}O_6S = SO_2[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ (H 292). *B.* Durch Oxydation von racemischer Thiodilactylsäure mit Permanganat in neutraler Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (LOVÉN, AHLBERG, *B.* **54**, 228; BACKER, MEIJER, *R.* **46**, 213); entsteht in gleicher Weise auch aus (—)-Thiodilactylsäure (S. 191) und aus meso-Thiodilactylsäure (L., A.). — F: 170—172° (L., A.), 172° (B., M.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: L., A. — Bei der optischen Spaltung mit Hilfe von Cinchonin erhält man rechtsdrehende α.α'-Sulfon-di-propionsäure S. 191) (B., M.). Versuche zur optischen Spaltung mit Hilfe von aktivem α-Phenäthylamin: L., A.

Diäthyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure, Dithiodilactylsäure, Dithiodimilchsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = S_2[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. Racemische Form (H 292). Zur Spaltung in die

optischen Antipoden mit Hilfe von d- und l-α-Phenäthylamin vgl. HOLMBERG, *Ph. Ch.* [A] 137, 21.

Diäthyltrisulfid-α.α'-dicarbonsäure, Trithiodilactylsäure $C_6H_{10}O_4S_3$ = $S_3[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ (H 293). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Blei-Kathode Thiomilchsäure (LARSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 150; *C.* **1928** II, 234).

α-Cyanselen-propionsäure, „α-Selencyanpropionsäure" $C_4H_5O_2NSe$ = $CH_3\cdot CH(Se\cdot CN)\cdot CO_2H$ (H 294). *B.* Aus α-brom-propionsaurem Kalium und Kaliumselenocyanat in Wasser bei Zimmertemperatur (FREDGA, *J. pr.* [2] **121**, 58). — Tafeln (aus Benzol). F: 69—70°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und heißem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: F. Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,81\times10^{-3}$. — Versuche zur optischen Spaltung: F., *J. pr.* [2] **121**, 60. Zerfließt an der Luft allmählich unter Gasentwicklung und Bildung von Diselenodilactylsäure (F., *J. pr.* [2] **121**, 59). Wird durch Säuren unter Bildung von höherschmelzender und niedrigerschmelzender Diselenodilactylsäure und Dicyan, durch konz. Alkalien unter Selen-Abscheidung zersetzt (F., *J. pr.* [2] **121**, 63, 66). — $KC_4H_4O_2NSe$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (F., *J. pr.* [2] **121**, 59). — Chininsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_5O_2NSe + 3H_2O$. Nadeln (F., *J. pr.* [2] **121**, 60).

Diäthyldiselenid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Diselen-dipropionsäure, Diselenodilactylsäure $C_6H_{10}O_4Se_2$ = $Se_2[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Umsetzung von α-brom-propionsaurem Kalium mit Kaliumdiselenid K_2Se_2 in Wasser (BACKER, VAN DAM, *R.* **48**, 1290). Neben der höherschmelzenden Form beim Erhitzen von α-Cyanselen-propionsäure mit starker Salzsäure auf 80—90° (FREDGA, *J. pr.* [2] **121**, 63). Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf α-Seleninpropionsäure (Syst. Nr. 331a) (B., VAN D., *R.* **48**, 1296). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 70,5—72,5° (F.), 65° (B., VAN D.). Sehr leicht löslich in Wasser (F.). Ebullioskopisches Verhalten in Aceton und Benzol: F. — Geht bei eintägigem Aufbewahren in wäßr. Lösung in die höherschmelzende Form über (F., *J. pr.* [2] **121**, 65). Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (F., *J. pr.* [2] **123**, 143) oder besser mit verd. Salpetersäure bei 40° (B., VAN D.) α-Selenin-propionsäure. — Chininsalz s. bei Chinin, Syst. Nr. 3538.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Grünlichgelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 107—108° (FREDGA, *J. pr.* [2] **121**, 65). Löst sich in Wasser sehr langsam, anscheinend unter Umlagerung in die niedrigerschmelzende Form. Ebullioskopisches Verhalten in Aceton: F.

Die Lösungen der beiden Diselenodilactylsäuren zeigen beim Erwärmen eine reversible Farbvertiefung (FREDGA, *J. pr.* [2] **121**, 69).

Diäthylditellurid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Ditellur-dipropionsäure $C_6H_{10}O_4Te_2$ = $Te_2[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei der Reduktion von α-Trichlortelluri-propionsäure (Syst. Nr. 331a) mit Kaliummetabisulfit (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1088). — Ziegelrot. F: 75°. Löslich in Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform α-Tribromtelluri-propionsäure. — Kaliumsalz. Ziegelrote Tafeln. Färbt sich bei 175° schwarz. — Kupfersalz. Hellgrüner Niederschlag. Zersetzt sich bei 175°. — Silbersalz. Hellgelb, wird am Licht braunschwarz.

2. ***β-Oxy-propionsäure, Hydracrylsäure*** $C_3H_6O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 295; E I 112). Zur Darstellung durch Verseifung des Nitrils mit Natronlauge vgl. a. VAN DER BURG, *R.* **41**, 22; STREET, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 164.

β-Methoxy-propionsäure, O-Methyl-hydracrylsäure $C_4H_8O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 297; E I 112). *B.* Durch Eintragen einer methylalkoholischen Lösung von β-Chlorpropionsäure in Natriummethylat-Lösung und nachfolgendes Kochen (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2530). — Kp_{30}: 126°.

O-Carboxymethyl-hydracrylsäure, Methyläthyläther-α.β'-dicarbonsäure $C_5H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Tetrahydro-γ-pyron (Syst. Nr. 2459) mit Permanganat in verd. Soda-Lösung bei Zimmertemperatur (BORSCHE, THIELE, *B.* **56**, 2014). — Nadeln (aus Essigester). F: 93—94°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

β-Methoxy-propionsäure-methylester, O-Methyl-hydracrylsäure-methylester $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 297; E I 112). *B.* Aus β-Chlor-propionsäure-methylester durch Eintragen in Natriummethylat-Lösung und nachfolgendes Kochen (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2529). — Kp_{760}: 144—145°.

Hydracrylsäureäthylester $C_5H_{10}O_3$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 297; E I 113). Kp_{22}: 94—95° (STREET, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 164). — Gleichgewicht der Reaktion $2HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot CHO \rightleftharpoons CH_3\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2 + H_2O$ in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: ST., A. Liefert bei 36-stdg. Kochen mit Natriumcyanessigester in Alkohol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure α-Cyan-glutarsäure-diäthylester und ein saures Produkt, das bei der Destillation γ-Cyan-buttersäure-äthylester und bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Glutarsäure gibt (INGOLD, *Soc.* **119**, 336, 339).

β-Äthoxy-propionsäure-äthylester, O-Äthyl-hydracrylsäure-äthylester $C_7H_{14}O_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 298; E I 113). *B.* Aus Acrylsäureäthylester durch Einw. von festem Natriumäthylat bei 80—100° und Eintragen des Reaktionsgemischs in verd. Säure (GOSS, INGOLD, *Soc.* **127**, 2779, 2780). — Kp_4: 50°.

Bernsteinsäure-äthylester-[β-carbäthoxy-äthylester] $C_{11}H_{18}O_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Jod auf das Silbersalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts in Gegenwart von Quarzsand bis auf 150° (WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 64). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{12}: 166—171°.

β-[Carbäthoxy-oxy]-propionsäure-äthylester, O-Carbäthoxy-hydracrylsäureäthylester $C_8H_{14}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben β-Chlor-propionsäureäthylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gut gekühlte Lösung von β-[Carbäthoxy-oxy]-propionitril in trocknem Äther und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Wasser (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* **127**, 889). — Flüssigkeit. Kp: 230°. — Wird durch kalte verdünnte Natronlauge langsam hydrolysiert.

O-Carbäthoxymethyl-hydracrylsäure-äthylester, Methyläthyläther-α.β'-dicarbonsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 247—249° (BORSCHE, THIELE, *B.* **56**, 2014).

Bis-[β-isoamyloxy-propionyl]-peroxyd $C_{16}H_{30}O_6$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O-]_2$. *B.* Durch Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf ein Gemisch aus β-Isoamyloxy-propionylchlorid und Pyridin (FICHTER, SCHNIDER, *Helv.* **14** [1931], 858). — Nicht rein erhalten. Flüssigkeit. — Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel unter Feuererscheinung (F., SCH.). Liefert bei plötzlichem Erhitzen auf 300° in einer Bronzebombe Tetramethylenglykol-diisoamyläther, Kohlendioxyd, wenig Kohlenoxyd und sehr wenig Äthylen (F., SCH.; vgl. F., *Z. El. Ch.* **35**, 710).

β-Methoxy-propionylchlorid $C_4H_7O_2Cl$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus β-Methoxy-propionsäure und Thionylchlorid bei 70° (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2530). — Kp_{758}: 135—136°.

β-Isoamyloxy-propionylchlorid $C_8H_{15}O_2Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Behandlung von β-Isoamyloxy-propionsäure (H **3**, 297) mit Phosphorpentachlorid (FICHTER, SCHNIDER, *Helv.* **14** [1931], 858). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 82°. Färbt sich bei längerem Aufbewahren auch im geschlossenen Gefäß dunkel.

β-Äthoxy-propionamid $C_5H_{11}O_2N$ = $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 113). Krystalle (aus Wasser). F: 50° (GOSS, INGOLD, *Soc.* **127**, 2780).

β-Oxy-propionitril, Hydracrylsäurenitril, Äthylencyanhydrin C_3H_5ON = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$ (H 298; E I 113). Zur Darstellung aus β-Chlor-äthylalkohol (oder β-Bromäthylalkohol) und Alkalicyaniden vgl. MOUREU, BROWN, *Bl.* [4] **27**, 902; VAN DER BURG, *R.* **41**, 22; NEKRASSOW, *Ж.* **59**, 923; *C.* **1928** I, 2926; RÖHM & HAAS, D.R.P. 365350; *C.* **1923** II, 251; *Frdl.* **14**, 368. — Kp_{15}: 110° (M., B.). — Beim Sättigen einer Lösung in konz. Salzsäure mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und nachfolgenden Kochen unter weiterem Durchleiten von Chlorwasserstoff entsteht β-Chlor-propionsäure; analog verläuft die Einw. von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff (KROLLPFEIFFER, D.R.P. 410185; *C.* **1925** I, 1909; *Frdl.* **15**, 136). Gibt mit Phosphorpentachlorid in Toluol (LANGLEY, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 2325; vgl. HENRY, *C.* **1898** II, 22) oder mit Thionylchlorid in kaltem Chloroform (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* **127**, 888; N.) β-Chlor-propionitril.

β-[Carbäthoxy-oxy]-propionitril, O-Carbäthoxy-hydracrylsäure-nitril $C_6H_9O_3N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf β-Oxy-propionitril in Pyridin unter Kühlung (CHAPMAN, STEPHEN, *Soc.* **127**, 888). — Erstarrt nicht bis —20°. Kp_{760}: 206°; Kp_{15}: 127—128°. Schwerer als Wasser. Fast unlöslich in Wasser. — Wird durch Säuren und Alkalien leicht hydrolysiert. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kalte ätherische Lösung von O-Carbäthoxy-hydracrylsäure-nitril erhält man ein bei 102—103° (Zers.) schmelzendes krystallinisches Produkt, das beim Erwärmen mit Wasser β-Chlor-propionsäure-äthylester und β-[Carbäthoxy-oxy]-propionsäure-äthylester gibt. Gibt mit 1 Mol Resorcin beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung, Erwärmen des

Reaktionsprodukts mit Wasser und nachfolgender Wasserdampfdestillation 2.4-Dioxy-hydrozimtsäure als Hauptprodukt neben 2.6-Dioxy-hydrozimtsäure und geringeren Mengen [2.4-Dioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-β-phenäthyl]-keton und [2.4-Dioxy-phenyl]-[2.6-dioxy-β-phenäthyl]-keton.

β-Methoxy-propionhydroxamsäure $C_4H_9O_3N = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin auf β-Methoxy-propionsäure-methylester in Alkohol oder auf β-Methoxy-propionylchlorid in Benzol (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2529, 2530). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—95°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Essigester, Äther, Chloroform und Ligroin.

β-Methoxy-propionhydroxamsäure-acetat $C_6H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Methoxy-propionhydroxamsäure mit Acetanhydrid (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2531). — Nadeln (aus Benzol). F: 86°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin. — $KC_6H_{10}O_4N$.

β-Mercapto-propionsäure, Thiohydracrylsäure, „β-Thiomilchsäure" $C_3H_6O_2S = HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 299). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **172**, 380. Elektrolytische Dissoziationskonstante der Carboxylgruppe bei 25°: $4,6 \times 10^{-5}$ (ermittelt aus Leitfähigkeitsmessungen); Dissoziationskonstante der Mercaptogruppe bei 20°: $2,9 \times 10^{-11}$ (colorimetrisch ermittelt) (L., *Z. anorg. Ch.* **172**, 380, 384). — Gibt mit Eisen(III)-chlorid und Ammoniak eine rote Färbung (ANDREASCH, *M.* **49**, 131). — $Ni(S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Braunes Pulver. Löslich in verd. Alkalilaugen, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (DRUMMOND, GIBSON, *Soc.* **1926**, 3077).

β-Methylmercapto-propionsäure, S-Methyl-thiohydracrylsäure $C_4H_8O_2S = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch 4-stdg. Kochen mit 1n-Salzsäure (BARGER, COYNE, *Biochem. J.* **22**, 1425). — Öl. Kp_{760}: 235—240°.

β-Methylsulfon-propionsäure $C_4H_8O_4S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 114). *B.* Durch Oxydation von β-Methylmercapto-propionsäure mit Kaliumpermanganat in mit Kalilauge neutralisierter wäßriger Lösung bei 0° (BARGER, COYNE, *Biochem. J.* **22**, 1425). — F: 105°. Siedet bei 4 mm Druck unterhalb 200°.

Dithioäthylenglykol-bis-[β-carboxy-äthyläther] $C_8H_{14}O_4S_2 = [-CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Verseifung von Dithioäthylenglykol-bis-[β-cyan-äthyläther] (S. 215) mit verd. Alkalilaugen (DAVIES, *Soc.* **117**, 305). — Blättchen (aus Wasser). F: 151—153°. In der Kälte schwer löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Methanol und Alkohol.

S-Aminoformyl-thiohydracrylsäure $C_4H_7O_3NS = H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 299; E I 114). *B.* Bei der Einw. von 4n-Salzsäure auf β-Rhodan-propionsäure (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 123). — Tafeln (aus Wasser). F: 149—150° (Zers.).

β-Rhodan-propionsäure, S-Cyan-thiohydracrylsäure $C_4H_5O_2NS = NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der β-Chlor-propionsäure und Natriumrhodanid in wenig Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 121). — Stark sauer schmeckendes Öl. Erstarrt in Kältemischung krystallinisch. F: 7,5—8,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: F. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 25°: $1,32 \times 10^{-4}$. — Liefert bei der Einw. von 4n-Salzsäure S-Aminoformyl-thiohydracrylsäure. — $NaC_4H_4O_2NS$. Nadeln (aus Alkohol).

Diäthylsulfid-β.β'-dicarbonsäure, β.β'-Thio-di-propionsäure, Thiodihydracrylsäure $C_6H_{10}O_4S = S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 300). *B.* Beim Kochen von β.β'-Dicyan-diäthylsulfid mit konz. Salzsäure (NEKRASSOW, *J. pr.* [2] **117**, 213; Ж. **59**, 924). Durch Kochen von β-Jod-propionsäure oder besser β-Brom-propionsäure mit alkal. Natriumsulfid-Lösung (BENNETT, SCORAH, *Soc.* **1927**, 196). — F: 129—130° (N.).

Diäthyldisulfid-β.β'-dicarbonsäure, Dithiodihydracrylsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = S_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 301). Oxydation im Organismus des Kaninchens: WESTERMAN, ROSE, *J. biol. Chem.* **79**, 425. Verhalten als Nahrungsbestandteil bei Cystinmangel: W., R., *J. biol. Chem.* **75**, 535.

β-Mercapto-propionsäure-methylester, Thiohydracrylsäure-methylester $C_4H_8O_2S = HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Veresterung von β-Mercapto-propionsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (DRUMMOND, GIBSON, *Soc.* **1926**, 3076). — Bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{14}: 54—55°. n_D^{19}: 1,4628. — $AgC_4H_7O_2S + AgNO_3 + H_2O$. — $Ni(C_4H_7O_2S)_2$. Braune Tafeln (aus Äther).

β-Methylmercapto-propionsäure-äthylester, S-Methyl-thiohydracrylsäure-äthylester $C_6H_{12}O_2S = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylmercaptan und β-Jod-propionsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (BARGER, COYNE, *Biochem. J.* **22**, 1425). — Kp_{760}: 192°; Kp_{20}: 95°.

Thiodihydracrylsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_4S = S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Gelbliches Öl von starkem, unangenehmem Geruch. Erstarrt nicht bei —20°; Kp_{15}: 174° (BENNETT, SCORAH, *Soc.* **1927**, 196). D_4^{20}: 1,1034. n_α^{20}: 1,4694; n_β^{20}: 1,4791. — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat oder Natriumamid in Äther in der Kälte Tetrahydrothiopyron-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 2619).

Thiodihydracrylsäure-diamid $C_6H_{12}O_2N_2S = S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 177—178,5° (BENNETT, SCORAH, *Soc.* **1927**, 196).

Dithioäthylenglykol-bis-[β-cyan-äthyläther] $C_8H_{12}N_2S_2$ $[-CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN]_2$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Naphthalin und Alkohol bestimmt (DAVIES, *Soc.* **117**, 305). — *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Kaliumcyanid auf β.β'-Dichlor-diäthylsulfid in siedendem absolutem Alkohol (D., *Soc.* **117**, 304; vgl. BELL, BENNETT, HOCK, *Soc.* **1927**, 1805). — Mikroskopische Krystalle (aus Benzol). F: 91—91,5° (D.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, Eisessig, Äther und Petroläther, sehr leicht in warmem Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol (D.).

Thiodihydracrylsäure-dinitril, β.β'-Dicyan-diäthylsulfid $C_6H_8N_2S = S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN)_2$. *B.* Aus β-Chlor-propionitril und Natriumsulfid in Äther + Methanol, anfangs unter Kühlung, zuletzt bei Siedetemperatur (NEKRASSOW, *J. pr.* [2] **117**, 212; Ж. **59**, 923). — Nadeln (aus Wasser). F: 24—25°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Thiodihydracrylsäure.

β-Cyanselen-propionsäure, „β-Selencyanpropionsäure" $C_4H_5O_2NSe = NC \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-chlor-propionsaurem Kalium und Kaliumselenocyanat in Wasser bei Zimmertemperatur (FREDGA, *J. pr.* [2] **121**, 61). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol). F: 58°. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: F., *J. pr.* [2] **121**, 62. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,40 \times 10^{-4}$. — Liefert bei der Einw. von heißer konzentrierter Salzsäure Diselendihydracrylsäure (F., *J. pr.* [2] **123**, 135). — $KC_4H_4O_2NSe$. Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (F., *J. pr.* [2] **121**, 61).

Diäthyldiselenid-β.β'-dicarbonsäure, Diselendihydracrylsäure $C_6H_{10}O_4Se_2 = Se_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von heißer konzentrierter Salzsäure auf β-Cyanselenpropionsäure (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 135). — Gelbliche Schuppen oder Tafeln (aus Chloroform + Essigester). F: 137°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 1,64 g/l. [OSTERTAG]

4. Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_3$.

1. ***1-Oxy-propan-carbonsäure-(1), α-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration der opt.-akt. Formen vgl. K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig u. Wien 1933], S. 677, 697.

a) ***Linksdrehende α-Oxy-buttersäure, d(—)-α-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 301)[1]. *B.* Durch fraktionierte Krystallisation des Morphinsalzes der inaktiven Säure aus 50%igem Alkohol und Zerlegung des schwerer löslichen Anteils (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **74**, 346). — Bariumsalz. $[\alpha]_D^{24}$: +7,7° (Wasser; c = 5,6).

d(+)-α-Oxy-buttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Bariumsalz der d(—)-α-Oxy-buttersäure durch Veresterung mit alkoh. Schwefelsäure (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **74**, 347). — α_D^{27}: +8,40° (ohne Lösungsmittel; l = 10 cm).

b) ***Rechtsdrehende α-Oxy-buttersäure, l(+)-α-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 301)[2]. *B.* Durch fraktionierte Krystallisation des Morphinsalzes der inaktiven Säure aus 50%igem Alkohol und Zerlegung des in der Mutterlauge enthaltenen Salzes (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **74**, 346). — $[\alpha]_D^{27}$: +2,3° (Wasser; c = 12). — Bariumsalz. $[\alpha]_D^{27}$: —5,6° (Wasser; c = 5).

l(—)-α-Oxy-buttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 302). *B.* Beim Erhitzen von l(+)-α-Oxy-buttersäure mit alkoh. Schwefelsäure (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **74**, 346). — Kp_{20}: 64—66°. α_D^{27}: —3,75° (ohne Lösungsmittel; l = 10 cm). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Eisessig linksdrehendes Butandiol-(1.2).

---

[1]) Diese Säure ist im Hauptwerk als rechtsdrehende α-Oxy-buttersäure bezeichnet; GUYE, JORDAN (*C. r.* **120**, 563; *Bl.* [3] **15**, 477) haben jedoch nicht das optische Verhalten der freien Säure, sondern nur das der Salze und der Ester untersucht.

[2]) Diese Säure ist im Hauptwerk als linksdrehende α-Oxy-buttersäure bezeichnet; vgl. a. Anm. 1.

c) ***Opt.-akt. α-Oxy-buttersäure-Derivate unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

Akt. α-Mercapto-buttersäure $C_4H_8O_2S = C_2H_5\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. Linksdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehender α-Brom-buttersäure durch Einw. von wäßr. Kaliumhydrosulfid-Lösung, anfangs in der Kälte, zuletzt auf dem Dampfbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 343). — Kp_{15}: 103—107°. $[\alpha]_D^{20}$: —17,7° (Äther; c = 12). — Liefert bei der Oxydation linksdrehende α-Sulfo-buttersäure. — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +1,4° (Wasser; c = 6). — Dikaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +0,3° (Wasser; c = 18).

Akt. Dipropylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, akt. α.α'-Thio-di-buttersäure $C_8H_{14}O_4S = S[CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$.

α) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus racem. α.α'-Thio-dibuttersäure (S. 217) über das neutrale d-α-Phenäthylaminsalz (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 256). — $[\alpha]_D$: +145° (Wasser; c = 1,4). — Neutrales d-α-Phenäthylaminsalz. Krystalle. $[\alpha]_D$: +43,5° (Wasser; c = 10,7).

β) Linksdrehende Form. *B.* Aus racem. α.α'-Thio-dibuttersäure über das neutrale l-α-Phenäthylaminsalz (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 255). — Hygroskopische Prismen. F: ca. 35°. $[\alpha]_D$: —152° (Wasser; c = 7,9). Wird in wäßr. Lösung bei 100° langsam inaktiv (A., *J. pr.* [2] **107**, 255). — Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat erhält man linksdrehende α.α'-Sulfon-dibuttersäure und andere Produkte (A., *J. pr.* [2] **107**, 284). — Neutrales l-α-Phenäthylaminsalz. Krystalle. F: 142—143°. $[\alpha]_D$: —46,0° (Wasser; c = 33) (A., *J. pr.* [2] **107**, 255).

Akt. Dipropylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, akt. α.α'-Sulfon-di-buttersäure $C_8H_{14}O_6S = SO_2[CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$.

α) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus racem. α.α'-Sulfon-dibuttersäure (S. 218) durch Spaltung mit Hilfe von Brucin (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 288; *B.* **61**, 812) oder Cinchonin (A., *B.* **61**, 814). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 156—160° (A., *B.* **61**, 814). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff (A., *B.* **61**, 815). 100 cm³ einer gesättigten ätherischen Lösung enthalten bei 13° 4,3 g, bei 25° 5,5 g (A., *B.* **61**, 815). $[\alpha]_D^{11}$: +89,2°; $[\alpha]_D^{25}$: +84,4° (Alkohol; c = 2,4); $[\alpha]_D^{11}$: +107,7° (Äther; c = 2,3); $[\alpha]_D^{11}$: +91,1°; $[\alpha]_D^{25}$: +88,6° (Aceton; c = 2,4) (A., *B.* **61**, 813, 815). Drehungsvermögen in Wasser: A., *B.* **61**, 815. — Wird in Wasser, besonders bei Gegenwart von Alkalien, rasch in die inaktiven Formen umgewandelt (A., *J. pr.* [2] **107**, 294). Lösungen in trocknem Äther sind ziemlich beständig (A., *B.* **61**, 814). Kinetik der Inaktivierung unter verschiedenen Bedingungen: A., *J. pr.* [2] **107**, 291; *B.* **61**, 817. — Bariumsalz. Ist in neutraler wäßriger Lösung beständig (A., *B.* **61**, 815). — Cinchoninsalz $C_8H_{14}O_6S + 2C_{19}H_{22}ON_2$. Krystalle (A., *B.* **61**, 814). — Brucinsalz $C_8H_{14}O_6S + 2C_{23}H_{26}O_4N_2 + 4H_2O$. Tafeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Methanol (A., *J. pr.* [2] **107**, 288; *B.* **61**, 813).

β) Linksdrehende Form. *B.* Aus racem. α.α'-Sulfon-dibuttersäure durch Spaltung über das Cinchonidin- oder Brucinsalz (AHLBERG, *B.* **61**, 816). Über die Bildung von linksdrehender α.α'-Sulfon-dibuttersäure bei der Oxydation von linksdrehender α.α'-Thio-dibuttersäure mit Kaliumpermanganat-Lösung bei Gegenwart von Magnesiumsulfat vgl. A., *J. pr.* [2] **107**, 284. — Krystalle (aus Äther). $[\alpha]_D^{11}$: —106,5° (Äther; c = 2,4); an einem Präparat wurde —108,2° festgestellt (A., *B.* **61**, 816). — Kinetik der Inaktivierung unter verschiedenen Bedingungen: A., *B.* **61**, 817. — Cinchonidinsalz $C_8H_{14}O_6S + 2C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (A., *B.* **61**, 817).

d) ***Inakt. α-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 302; E I 114). *B.* Neben Propionaldehyd beim Behandeln von inakt. Trichlormethyl-äthyl-carbinol mit Natriumcarbonat-Lösung (HÉBERT, *Bl.* [4] **27**, 49). — D^{20}: 1,125 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 10). Viscosität bei 20°: V., WA. Mechanisch erzwungene Doppelbrechung: V., WA. Doppelbrechung der rotierenden Flüssigkeit: V., WA., *Phys. Z.* **25**, 572; *C.* **1925** I, 617; *Ph. Ch.* **118**, 10. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 623. Ausflockende Wirkung auf Eisenhydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. Zur Geschwindigkeit der Ausbreitung auf Wasser vgl. BRINKMAN, V. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **139**, 276. Wasserstoffionen-Konzentrationen einer wäßr. Lösung der α-Oxy-buttersäure und eines Puffergemisches mit ihrem Natriumsalz bei 18°, 30° und 40°: KOLTHOFF, TEKELENBURG, *R.* **46**, 36.

Gleichgewicht mit der Anhydroform in wäßr. Lösung: GEHRKE, WILLRATH, *Ph. Ch.* [A] **142**, 303. Oxydation mit Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Phosphaten: WITZEMANN, *Am. Soc.* **48**, 214, 219. Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung unter Bildung von Essigsäure, Oxalsäure und Kohlendioxyd oxydiert; bei der Oxydation in Abwesenheit von kaustischen Alkalien entsteht daneben auch Propionsäure (WITZ.). α-Oxybuttersäure entwickelt beim Behandeln mit Äthylhydroperoxyd-Lösung in Gegenwart von Mohrschem Salz Kohlendioxyd (v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **149**, 189). Beim Behandeln der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Wasserstoff unter 70 Atm. Druck bei 280—290°

in Gegenwart von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd erhält man neben höheren einbasischen Säuren Buttersäure und hochschmelzende α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **61**, 635; Ж. **60**, 910). — Reduktion von Methylenblau durch α-Oxy-buttersäure in Gegenwart von Bact. coli unter verschiedenen Bedingungen: QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **21**, 151—162, 1234; **22**, 695, 697; in Gegenwart eines Enzympräparates aus Bact. coli: STEPHENSON, *Biochem. J.* **22**, 607; in Gegenwart von ruhenden Bac. prodigiosus, Bac. proteus und Bac. faecalis alkaligenes: QU., W., *Biochem. J.* **19**, 653. Hemmende Wirkung von α-Oxy-buttersäure auf die Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure in Gegenwart eines Enzympräparates aus Bact. coli: QU., W., *Biochem. J.* **22**, 692. Reduktion von Methylenblau durch α-Oxy-buttersäure in Gegenwart eines spezifisch auf Milchsäure und α-Oxy-buttersäure wirkenden Enzympräparates aus Acetonhefe: BERNHEIM, *Biochem. J.* **22**, 1185, 1187. Hemmung dieser Reaktion durch Brenztraubensäure: B., *Biochem. J.* **22**, 1186. — Physiologische Wirkung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 951.

Uranylsalz $UO_2(C_4H_7O_3)_2$. Gelbes mikrokrystallines Pulver. Ziemlich beständig beim Erhitzen auf 300° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 248). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

α-Oxy-buttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 304; E I 114). Die von CURTIUS, MÜLLER (*B.* **37**, 1277) bei der Einw. von Natriumnitrit auf β-Amino-buttersäureäthylester erhaltene und als β-Oxy-buttersäureäthylester aufgefaßte Verbindung war vielleicht α-Oxy-buttersäureäthylester (DEWAEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 342; *C.* **1926** I, 2323).

α-Methyl-α'-äthyl-diglykolsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 303). Liefert bei der Einw. von 4 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther β.β'-Dioxy-α-methyl-α'-äthyl-β.β.β'.β'-tetraphenyl-diäthyläther (GODCHOT, *C. r.* **184**, 821).

α-Oxy-butyronitril, Propionaldehydcyanhydrin $C_4H_7ON = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$ (H 305). Umwandlung in Crotonitril und Isocrotonitril durch Einw. von Phosphorpentoxyd: BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **6**, 483; *C.* **1921** III, 30; BUELENS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 334; *C.* **1924** I, 416. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 952.

β-Chlor-α-oxy-buttersäure $C_4H_7O_3Cl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Niedrigerschmelzende Form (H 305). Krystalle (aus Benzol). F: 85—86° (KAUFLER, *M.* **53/54**, 122). — $NaC_4H_6O_3Cl + C_4H_7O_3Cl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172° (Zers.).

γ-Chlor-α-oxy-butyronitril, β-Chlor-propionaldehyd-cyanhydrin $C_4H_6ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanid-Lösung auf das Kaliumsalz der β-Chlor-propionaldehyd-schwefligsäure unterhalb 20° (CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 400). — Etwas viscose Flüssigkeit. Kp_3: 91,5°. $D_4^{19,1}$: 1,0795; $D_4^{23,1}$: 1,0765. $n_D^{19,1}$: 1,4399; $n_D^{23,1}$: 1,4387.

γ-Chlor-α-acetoxy-butyronitril, [γ-Chlor-α-cyan-propyl]-acetat $C_6H_8O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus γ-Chlor-α-oxy-butyronitril durch Einw. von Acetylchlorid und Pyridin in Äther oder von siedendem Acetanhydrid (CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 400). — Ziemlich bewegliche Flüssigkeit. Kp_{11}: 116—117°. $n_{579,0}^{20,1}$: 1,4342; $n_{546,1}^{20,1}$: 1,4355; $n_{435,8}^{20,1}$: 1,4433.

α-Mercapto-buttersäure $C_4H_8O_2S = C_2H_5\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ (H 306). Gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung und Ammoniak eine rote Färbung (ANDREASCH, *M.* **49**, 131).

Inakt. Dipropylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, inakt. α.α'-Thio-di-buttersäure $C_8H_{14}O_4S = S[CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$.

α) Racem-Form. *B.* Neben der Meso-Form bei der Einw. von konzentrierter wäßriger Natriumsulfid-Lösung auf das Natriumsalz der inakt. α-Brom-buttersäure (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 252). — Krystalle (aus Wasser). F: 82° (A.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, sehr schwer in Petroläther (A.). In 100 cm³ Wasser lösen sich bei 19° 20,2 g, bei 65° 67,6 g (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25° (durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt): $5,2\times 10^{-4}$ (A.); elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 18° (potentiometrisch ermittelt): $2,5\times 10^{-5}$ (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **140**, 297). — Läßt sich durch l-α-Phenäthylamin in die opt.-akt. Komponenten spalten (A., *J. pr.* [2] **107**, 254). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung α.α'-Sulfon-dibuttersäure (A., *J. pr.* [2] **107**, 284). — $KC_8H_{13}O_4S$. Krystalle (A., *J. pr.* [2] **107**, 253, 254).

β) Meso-Form (H 306; E I 114). Zur Konfiguration vgl. AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 253. — *B.* Neben der Racem-Form beim Behandeln des Natriumsalzes der inakt. α-Brombuttersäure mit konzentrierter wäßriger Natriumsulfid-Lösung (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 252). — Krystalle (aus Wasser). F: 109° (A.). In 100 cm³ Wasser lösen sich bei 19° 3,31 g, bei 25° 4,03 g (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25° (durch

Leitfähigkeitsmessungen bestimmt): $4,4 \times 10^{-4}$ (A., *J. pr.* [2] **107**, 258); elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 18° (potentiometrisch bestimmt): $2,6 \times 10^{-5}$ (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **140**, 297). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung hauptsächlich racem. α.α'-Sulfon-dibuttersäure (A., *J. pr.* [2] **107**, 283). — $K_2C_8H_{12}O_4S + 2C_8H_{14}O_4S$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120—130° langsam (A., *J. pr.* [2] **107**, 257). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag_2C_8H_{12}O_4S$. Zersetzt sich am Tageslicht teilweise unter Braunfärbung (A., *J. pr.* [2] **107**, 257).

Inakt. Dipropylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, inakt. α.α'-Sulfon-di-buttersäure $C_8H_{14}O_6S = SO_2[CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$.

α) Racem-Form (H 306). Zur Konfiguration vgl. AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 283. — *B.* Aus der Racem-Form oder der Meso-Form der α.α'-Thio-dibuttersäure durch Oxydation mit Permanganat in mit Kalilauge neutralisierter Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd oder in Gegenwart von Magnesiumsulfat (AHLBERG, *B.* **55**, 1280; *J. pr.* [2] **107**, 283). Über Bildung aus den aktiven α.α'-Thio-dibuttersäuren vgl. A., *B.* **55**, 1280; *J. pr.* [2] **107**, 285, 290. — Krystalle (aus Wasser). F: 152° (A., *J. pr.* [2] **107**, 284). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (A., *J. pr.* [2] **107**, 286). Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt): ca. $1,2 \times 10^{-2}$ (A., *J. pr.* [2] **107**, 286). — Läßt sich durch Brucin, Cinchonin und Cinchonidin in die opt.-akt. Komponenten spalten (A., *J. pr.* [2] **107**, 288; *B.* **61**, 812). Übergang in die Meso-Form s. im folgenden Absatz. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung anscheinend Buttersäure (A., *J. pr.* [2] **107**, 298). — $BaC_8H_{12}O_6S$. Krystallisiert aus Wasser in Tafeln mit $8H_2O$; gibt bei Zimmertemperatur 5, über Schwefelsäure 7,5 H_2O ab; wird bei 110° wasserfrei (A., *B.* **61**, 812). Löst sich bei 40—50° in ca. 4 Tln. Wasser.

β) Meso-Form. *B.* Das saure Kaliumsalz krystallisiert aus einer durch Versetzen der racem. Säure mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd erhaltenen Lösung nach einigen Tagen (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 296). — $KC_8H_{13}O_6S + \frac{1}{2}H_2O(?)$. Prismen (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser im Vakuumexsiccator ab.

α-Cyanselen-buttersäure, „α-Selencyanbuttersäure" $C_5H_7O_2NSe = C_2H_5\cdot CH(Se\cdot CN)\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich aus dem Kaliumsalz der α-Brom-buttersäure und Kaliumselenocyanat in wenig Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 135). — Prismen (aus Toluol). F: 50—51°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25° (aus der Leitfähigkeit berechnet): $2,7 \times 10^{-3}$. — Zerfließt an der Luft allmählich unter Bildung von α.α'-Diselen-dibuttersäure; das gleiche Produkt entsteht beim Kochen mit konz. Salzsäure. — $KC_5H_6O_2NSe$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Dipropyldiselenid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Diselen-di-buttersäure $C_8H_{14}O_4Se_2 = Se_2[CH(C_2H_5)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen von α-Selencyanbuttersäure mit konz. Salzsäure (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 136). — Gelbe Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser.

2. ***2-Oxy-propan-carbonsäure-(1), β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 307; E I 115). *B.* Eine schwach rechtsdrehende β-Oxy-buttersäure ($[\alpha]_D$: ca. +1°) wurde bei der Einw. von Bact. ascendens auf Acetaldol erhalten (BINDER-KOTRBA, *Bio. Z.* **174**, 449). — $[\alpha]_D^{25}$: +10,3° (Wasser; c = 6) (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 167). — Wird durch aus frischer Leber gewonnene Enzym-Lösungen stärker abgebaut als die linksdrehende Form (KÜHNAU, *Bio. Z.* **200**, 49, 50). — $NaC_4H_7O_3 + H_2O$. Sehr hygroskopische Krystallkrusten. $[\alpha]_D^{20}$: +7,84° (W.; c = 5,5) (K.).

Methylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der rechtsdrehenden Säure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure bei 5° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 167). — Kp_{17}: 71—73°. $[\alpha]_D^{25}$: +8,6° (unverdünnt). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Eisessig in Toluol rechtsdrehendes Butandiol-(1.3).

b) ***Linksdrehende β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 307; E I 115). Zur Konfiguration vgl. LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **81**, 427; *Sci.* **69**, 47; *C.* **1929** I, 1211; vgl. a. K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig u. Wien 1933], S. 677. — *V.* und *B.* Über den Gehalt von Muskeln und Leber an linksdrehender β-Oxy-buttersäure vgl. SNAPPER, GRÜNBAUM, *Bio. Z.* **175**, 367. Zum Vorkommen im diabetischen Organismus vgl. L. PINCUSSEN in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. V [Jena 1925], S. 571; A. MAGNUS-LEVY, ebenda, Bd. VIII [1925], S. 464; J. KÜHNAU, ebenda, Ergw. Bd. III [1936], S. 665. — Linksdrehende β-Oxy-buttersäure findet sich,

hauptsächlich in Form von Polymerisations- und Dehydratations-Produkten, im Bact. megatherium (bzw. einem diesem nahestehenden Bacillus) und im Bac. mesentericus vulgatus, und zwar besonders nach der Autolyse (LEMOIGNE, *C. r.* **176**, 1761; **178**, 253; **180**, 1539; *Ann. Inst. Pasteur* **39**, 144; **41**, 148; *Bl. Soc. Chim. biol.* **8**, 771; *C. r. Soc. Biol.* **91**, 1329; **94**, 1291; *C.* **1925** I, 853; **1926** II, 777, 2554; **1927** I, 2437). Über Bildung von linksdrehender β-Oxy-buttersäure bei der Durchströmung der überlebenden Hundeleber mit Acetessigsäure vgl. SNAPPER, GRÜNBAUM, *Bio. Z.* **181**, 420; mit anderen aliphatischen Säuren vgl. DAKIN, *J. biol. Chem.* **56**, 45; GRIESBACH, *Z. exp. Med.* **59** [1928], 126. Bildung durch Spaltung der inakt. Säure mit Chinin nach MCKENZIE (*Soc.* **81**, 1403): LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **65**, 51. Eine schwach linksdrehende Säure ([α]$_D^{25}$: —5°) wurde aus linksdrehendem Methylallylcarbinol beim Ozonisieren in Chloroform, Eintragen des Ozonids in Wasser und Kochen der entstandenen Lösung mit Silberoxyd und Wasser erhalten (L., H., *J. biol. Chem.* **81**, 433). — [α]$_D^{25}$: —24,5° (Wasser; c = 5) (L., H., *J. biol. Chem.* **65**, 51).

Wird durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Phosphaten kaum angegriffen (WITZEMANN, *Am. Soc.* **48**, 213, 219). Permanganat wirkt in neutraler Lösung nicht ein; in alkal. Lösung erfolgt langsame Oxydation zu Essigsäure und Kohlendioxyd (W., *Am. Soc.* **48**, 215). — Linksdrehende β-Oxy-buttersäure wird durch aus frischer Leber gewonnene Enzym-Lösung in weit geringerem Maße abgebaut als die rechtsdrehende Form (KÜHNAU, *Bio. Z.* **200**, 49, 50). Bei der Durchströmung der überlebenden Hundeleber wird linksdrehende β-Oxy-buttersäure teilweise zu Acetessigsäure oxydiert (SNAPPER, GRÜNBAUM, *Bio. Z.* **181**, 410); die Oxydation zu Acetessigsäure findet im Organismus des Frosches auch nach Entfernung der Leber statt (BAER, *Bio. Z.* **127**, 279). Bei der Durchströmung der Niere erfolgt teilweiser Abbau (SN., GRÜ., NEUBERG, *Bio. Z.* **167**, 102). Zum Abbau im Tierkörper vgl. auch SN., GRÜ., *Bio. Z.* **201**, 464; SN., GRÜ., MENDES DE LEON, *Bio. Z.* **201**, 473; GRIESBACH, *Z. exp. Med.* **59** [1928], 123. Hemmende Wirkung auf Fermente: HARPUDER, ERBSEN, *Klin. Wschr.* **3**, 2010; *C.* **1925** I, 253. Giftwirkung auf Hunde: DUNGAN, *Ber. Physiol.* **40**, 69; *C.* **1927** I, 1695. Zur physiologischen Wirkung vgl. auch H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 952.

Literatur über *Nachweis und Bestimmung:* G. EMBDEN, E. SCHMITZ in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 5, 1. Hälfte [Berlin-Wien 1931], S. 222. — J. BANG, Lehrbuch der Harnanalyse, 2. Aufl. von F. v. KRÜGER [München 1926], S. 117. — P. RONA, Praktikum der physiologischen Chemie, Teil II, Blut, Harn [Berlin 1929]. — L. PINCUSSEN, Mikromethodik, Quantitative Bestimmung der Harn- und Blutbestandteile in kleinen Mengen, 5. Aufl. [Leipzig 1930], S. 74, 140. — Nachweis und Bestimmung im Harn neben Glucose durch Ermittlung des Drehungsvermögens nach Vergärung der Glucose: MOLHANT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 261; *C.* **1924** II, 1254. Bestimmung im Harn durch Oxydation mit Chromschwefelsäure und Ermittlung der entstandenen Acetonmenge: LUBLIN, *Bio. Z.* **133**, 628; **147**, 187; *Klin. Wschr.* **1**, 894, 1559; *C.* **1922** IV, 352, 1160; PINCUSSEN, *Klin. Wschr.* **1**, 1559; *C.* **1922** IV, 1160; GOLDBLATT, *Biochem. J.* **19**, 630; GUILLAUMIN, *Bl. Soc. Chim. biol.* **5**, 426; *C.* **1924** II, 517; THOMAS, *Bulet. Cluj* **2**, 299; *C.* **1925** I, 2458; ENGFELDT, *Bio. Z.* **144**, 556; VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **83**, 416; vgl. auch HUBBARD, *J. biol. Chem.* **49**, 351; 362; BEHRE, BENEDICT *J. biol. Chem.* **70**, 491; BIERRY, MOQUET, *C. r.* **178**, 816; WIGGLESWORTH, *Biochem. J.* **18**, 1211. Anwendung dieser Methode zur Bestimmung im Blut: LUBLIN, *Bio. Z.* **133**, 633; *Klin. Wschr.* **1**, 1748; *C.* **1922** IV, 822; VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **83**, 416; vgl. auch HUBBARD, *J. biol. Chem.* **49**, 351, 375; BEHRE, BENEDICT, *J. biol. Chem.* **70**, 492; SNAPPER, GRÜNBAUM, NEUBERG, *Bio. Z.* **167**, 102. Bestimmung in Nierenbrei: SN., GR., N.; in Muskeln und Leber: SN., GR., *Bio. Z.* **175**, 360.

$NaC_4H_7O_3$. Nadeln. [α]$_D^{20}$: —11,1° (Wasser; c = 8) (LEVENE, WALTI, *J. biol. Chem.* **68**, 421), —12,9° (Wasser; c = 5,5) (KÜHNAU, *Bio. Z.* **200**, 45).

Methylester $C_5H_{10}O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 308; E I 116). *B.* Zur Bildung durch Behandlung der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure vgl. LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **65**, 51. — Kp$_{17}$: 70—72°. [α]$_D^{20}$: —20,9° (ohne Lösungsmittel).

Amid $C_4H_9O_2N$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei längerer Einw. von flüssigem Ammoniak auf den Methylester bei Zimmertemperatur (KARRER, KLARER, *Helv.* **8**, 393). — Tafeln (aus Essigester). F: 99—100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. [α]$_D^{20}$: —22,5° (Methanol; p = 7).

Nitril C_4H_7ON = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$ (E I 116). *B.* Zur Bildung aus linksdrehendem β-Brom-isopropylalkohol und Kaliumcyanid vgl. LEVENE, WALTI, *J. biol. Chem.* **68**, 421. — Kp$_{12}$: 99—100°. [α]$_D^{20}$: —10,1° (Wasser; c = 5).

Hydrazid $C_4H_{10}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Methylesters mit Hydrazinhydrat (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **65**, 52). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°. [α]$_D^{25}$: —29,3° (Alkohol; c = 2).

c) ***Substitutionsprodukte und Schwefelanaloga der optisch-aktiven β-Oxy-buttersäuren.***

Akt. γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure $C_4H_5O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Neben der linksdrehenden Form durch Spaltung der inaktiven Form mit Chinin (McKENZIE, PLENDERLEITH, *Soc* **123**, 1093). — Krystalle (aus Benzol). $[\alpha]_D^{16,5}$: $+28^0$ (Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_{546,1}^{16,5}$: $+34,8^0$ (Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_D^{15}$: $+22,9^0$ (Aceton; c = 1,5); $[\alpha]_{546,1}^{15}$: $+26,1^0$ (Aceton; c = 1,5).

b) Linksdrehende Form. *B.* Neben der rechtsdrehenden Form durch Spaltung der inaktiven Form mit Chinin (McKENZIE, PLENDERLEITH, *Soc.* **123**, 1093). — Prismen (aus Benzol). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Benzol, schwer in Toluol, Chloroform und Petroläther, ziemlich leicht in Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: $-29,6^0$ (Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_{546,1}^{15}$: $-34,6^0$ (Alkohol; c = 4); $[\alpha]_D^{16,5}$: $-22,5^0$; $[\alpha]_{546,1}^{16,5}$: $-25,1^0$ (Aceton; c = 1,5). — Liefert beim Behandeln mit Barytwasser das Bariumsalz der d(+)-Äpfelsäure.

Linksdrehende β-Mercapto-buttersäure $C_4H_8O_2S = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Säure durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes aus Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 374). — $Kp_{ca. 16}$: 116—118°. $[\alpha]_D^{20}$: $-51,9^0$ (Wasser; c = 8). — Das Bariumsalz gibt bei der Oxydation mit Bromwasser linksdrehende β-Sulfo-buttersäure. — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: $-27,7^0$ (Wasser; c = 1). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: $-14,1^0$ (Wasser; c = 5).

d) ***Inaktive β-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 308; E I 116). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von Acetessigester mit Natriumamalgam vgl. MARIAN, *Bio. Z.* **150**, 283. Aus Crotonsäure durch Kochen mit 20%iger Salzsäure oder mit verd. Schwefelsäure (KAUFLER, *M.* **53/54**, 124; A. WACKER, D. R. P. 441003; *C.* **1927** I, 2138; *Frdl.* **15**, 135) sowie durch Erhitzen mit 5%iger Aluminiumsulfat-Lösung im Rohr auf 150° bis 160° (A. W.). Beim Erwärmen von Vinylacetonitril, Crotonitril oder Isocrotonitril mit Kalilauge auf dem Wasserbad (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31** [1922], 182). Entsteht in geringer Menge neben Crotonsäure bei der Reaktion von Acetaldehyd mit Malonsäure in trocknem Pyridin unter Lichtabschluß (v. AUWERS, *A.* **432**, 59). Eine β-Oxy-buttersäure, über deren optisches Verhalten nichts mitgeteilt wird, bildet sich in geringer Menge bei der Einw. von Aspergillus niger auf Calciumbutyrat in Wasser bei 32° (COPPOCK, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1928**, 1424).

Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 623. Wasserstoffionen-Konzentrationen einer wäßr. Lösung der β-Oxy-buttersäure und eines Puffergemischs mit ihrem Natriumsalz bei 18°, 30° und 40°: KOLTHOFF, TEKELENBURG, *R.* **46**, 36, 37. Ausflockende Wirkung auf Eisen(III)-hydroxyd-Sol: HERRMANN, *Helv.* **9**, 786. — Gleichgewicht mit der Anhydroform in wäßr. Lösung: GEHRKE, WILLRATH, *Ph. Ch.* [A] **142**, 303. Verhalten bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 7. Oxydation mit Permanganat: ENGFELDT, *H.* **112**, 182, 186. Beim Kochen einer verd. Lösung mit aktiver Kohle entsteht Essigsäure (FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 142). Hydriert man die wäßr. Lösung des Natriumsalzes unter Druck bei 245—250° in Gegenwart von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd, so erhält man unter anderem Buttersäure, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlendioxyd und Methan (RASUWAJEW, *B.* **61**, 638; *Ж.* **60**, 914).

Nach Injektion von inaktiver β-Oxy-buttersäure findet sich im Hundeharn l(+)-Milchsäure (KNOOP, JOST, *H.* **130**, 340). Über das Auftreten von Kohlendioxyd bei der Behandlung von inaktiver β-Oxy-buttersäure mit Hefe vgl. JUNG, MÜLLER, *Helv.* **5**, 242; vgl. auch MARIAN, *Bio. Z.* **150**, 287. β-Oxy-buttersäure wird durch Enzyme aus frischem Rinderleberextrakt bei Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff unter Bildung von Aldol, Acetessigsäure, Acetaldehyd, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure und Spuren von Essigsäure und Brenztraubensäure abgebaut; bei Gegenwart von Mutase tritt außerdem auch Butandiol-(1.3) auf; der Abbau wird durch Methylenblau aktiviert, durch Dimedon verhindert (KÜHNAU, *Bio. Z.* **200**, 45). Oxydation durch Rattenleber: WIGGLESWORTH, *Biochem. J.* **18**, 1218. Reduktion von Methylenblau durch β-Oxy-buttersäure in Gegenwart von Bact. coli: QUASTEL, *Biochem. J.* **20**, 179; in Gegenwart von ruhenden Bac. prodigiosus, Bac. proteus und Bac. faecalis alkaligenes: QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **19**, 653. Die aerobe Oxydation von Cystein wirkt induzierend auf die Oxydation von β-Oxy-buttersäure zu Acetessigsäure; Milchperoxydase beschleunigt diese Reaktion (HARRISON, THURLOW, *J. biol. Chem.* **20**, 226); die aerobe Oxydation von Hypoxanthin durch Xanthinoxydase induziert die Oxydation von β-Oxy-buttersäure in Gegenwart von Eisen(II)-salz (H., TH., *J. biol. Chem.* **20**, 225). — Physiologische Wirkung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 952.

Uranylsalz $UO_2(C_4H_7O_3)_2$. Grün, mikrokrystallin. Ziemlich beständig beim Erhitzen auf 300° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 248). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

β-Oxy-buttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 309; E I 116). Das von CURTIUS, MÜLLER (*B.* **37**, 1277) durch Einw. von Natriumnitrit auf β-Amino-buttersäure-äthylester-hydrochlorid erhaltene Präparat (H 3, 309) war vielleicht α-Oxy-buttersäure-äthylester (DEWAEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 342; *C.* **1926** I, 2323). — *B.* Beim Kochen von β-Oxy-buttersäure mit Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (KAUFLER, *M.* **53/54**, 125; A. WACKER, D. R. P. 441003; *C.* **1927** I, 2138; *Frdl.* **15**, 135). Aus β-Oxy-butyronitril beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure (D.). Bei der Hydrierung von Acetessigester in Gegenwart von Eisen oder Aluminium enthaltendem Platinschwarz ohne Lösungsmittel oder in Äther oder Hexan (FAILLEBIN, *C. r.* **177**, 1118; *A. ch.* [10] **4**, 173). — Kp_{755}: 184—185° (D.); Kp_{720}: 179—180,5° (K.); Kp_{11}: 74° (F.). D_4^{20}: 1,017 (D.). n_D^{20}: 1,4182 (D.). Löslich in Wasser (D.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumcyanessigester in Alkohol auf dem Dampfbad und Zersetzen mit verd. Salzsäure β-Methyl-α-cyan-glutarsäure-diäthylester und ein saures Produkt, das bei der Destillation in β-Methyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester übergeht (INGOLD, *Soc.* **119**, 336, 339).

β-Oxy-buttersäure-butylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Oxy-buttersäure beim Kochen mit Butylalkohol und wenig Schwefelsäure (KAUFLER, *M.* **53/54**, 126; A. WACKER, D. R. P. 441003; *C.* **1927** I, 2138; *Frdl.* **15**, 135). — Kp_{720}: 209—211° (K.).

β-Oxy-butyronitril $C_4H_7ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$ (H 309). *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf β-Chlor-isopropylalkohol (BRUYLANTS, CASTILLE, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34** [1925], 271). Beim Kochen äquimolekularer Mengen β-Chlor-propylalkohol und Kaliumcyanid in 80%igem Alkohol bei Gegenwart einer geringen Menge Natriumjodid, neben Crotonitril und Isocrotonitril (DEWAEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 505; *C.* **1925** I, 359). — Kp: 214—215° (D.); $Kp_{10,5}$: 102° (BR., C.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser und in Natronlauge: BR., C. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid β-Chlor-butyronitril (HENRY, *C.* **1898** II, 22; D.). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd erhält man Crotonitril und Isocrotonitril (BUELENS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 335; *C.* **1924** I, 416; D.). — Toxische Wirkung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 954.

β-Methoxy-butyronitril $C_5H_9ON = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Vinylacetonitril beim Kochen mit überschüssigem Methanol in Gegenwart von Natriummethylat (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 226; *C.* **1923** I, 37). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{759}: 169—170°. D_4^{20}: 0,9164. n_α^{20}: 1,4066; n_D^{20}: 1,4094; n_β^{20}: 1,4136.

β-Äthoxy-butyronitril $C_6H_{11}ON = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ (H 309). *B.* Aus β-Oxy-butyronitril beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung und Kochen der entstandenen Natriumverbindung mit Äthyljodid (DEWAEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 507; *C.* **1925** I, 360). Aus Vinylacetonitril beim Kochen mit überschüssigem Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 226; *C.* **1923** I, 37) sowie beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BR., *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 333). Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Allylbromid mit Kaliumcyanid in Alkohol (BR., *Bl. Acad. Belgique* [5] **6**, 485; *C.* **1921** III, 30). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 175,5—176,5°; D_4^{20}: 0,8916; n_α^{20}: 1,4081; n_D^{20}: 1,4108; n_β^{20}: 1,4154 (BR., *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 226; *C.* **1923** I, 37). — Gibt mit 1 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther Dipropenyl, Crotonsäurenitril, Isocrotonsäurenitril, geringe Mengen trimeres Crotonsäurenitril (E II **2**, 395) und weitere Polymerisationsprodukte; bei der Einw. von 2 Mol Äthylmagnesiumbromid entsteht in der Hauptsache trimeres Crotonsäurenitril (BR., MATHUS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 637, 638; *C.* **1926** I, 3145).

β-Propyloxy-butyronitril $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Vinylacetonitril beim Kochen mit überschüssigem Propylalkohol in Gegenwart von wenig Natriumpropylat (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 226; *C.* **1923** I, 37). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{767}: 192—193°. Scheint sich bei höherer Temperatur zu zersetzen. D_4^{20}: 0,8831. n_α^{20}: 1,4118; n_D^{20}: 1,4144; n_β^{20}: 1,4191.

β-Isopropyloxy-butyronitril $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot CH[O\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Vinylacetonitril beim Kochen mit überschüssigem Isopropylalkohol in Gegenwart von wenig Natriumisopropylat, neben anderen Produkten (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 226; *C.* **1923** I, 37). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{764}: 182—183°. Scheint sich bei höherer Temperatur zu zersetzen. D_4^{20}: 0,8741. n_α^{20}: 1,4099; n_D^{20}: 1,4124; n_β^{20}: 1,4176.

β-Butyloxy-butyronitril $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot CH(O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Vinylacetonitril beim Kochen mit überschüssigem Butylalkohol in Gegenwart von wenig Natriumbutylat (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 227; *C.* **1923** I, 37). — Angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{757,5}$: 209,5—210,5°. Scheint sich bei höherer Temperatur zu zersetzen. D_4^{20}: 0,8779. n_α^{20}: 1,4177; n_D^{20}: 1,4196; n_β^{20}: 1,4247.

β-Isobutyloxy-butyronitril $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot CH[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Vinylacetonitril beim Kochen mit überschüssigem Isobutylalkohol in Gegenwart von wenig Natriumisobutylat, neben anderen Produkten (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 227; *C.* **1923** I, 37). — Angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{763,5}$: 201—201,5°. Scheint sich bei höherer Temperatur zu zersetzen. D_4^{20}: 0,8688. n_α^{20}: 1,4132; n_D^{20}: 1,4157; n_β^{20}: 1,4207.

β-Allyloxy-butyronitril $C_7H_{11}ON = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Vinylacetonitril beim Kochen mit überschüssigem Allylalkohol in Gegenwart von wenig Natriumallylat (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 227; *C.* **1923** I, 37). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{768}: 196—198. D_4^{20}: 0,9017. n_α^{20}: 1,4218; n_D^{20}: 1,4244; n_β^{20}: 1,4294.

β-Oxy-buttersäure-hydrazid $C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von β-Oxy-buttersäure-äthylester mit Hydrazinhydrat (LEVENE, SCHEIDEGGER, *J. biol. Chem.* **60**, 180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°.

Inakt. γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure $C_4H_5O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 310; E I 117). *B.* Beim Erhitzen von Malonsäure mit frisch dargestelltem Chloral (MCKENZIE, PLENDERLEITH, *Soc.* **123**, 1092) oder mit Chloralhydrat in Pyridin auf dem Wasserbad (v. AUWERS, WISSEBACH, *B.* **56**, 735). — Tafeln mit $1,5H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 52—54°, wasserfrei bei 118—119° (MCK., PL.). — Läßt sich durch Chinin in die opt.-akt. Komponenten spalten (MCK., PL.).

Methylester $C_5H_7O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 310; E I 117). F: 65—66° (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 5; *C.* **1926** I, 67). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure γ.γ-Dichlor-buttersäure-methylester.

Äthylester $C_6H_9O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 117). Prismen (aus Benzol). F: 57—58° (MCKENZIE, PLENDERLEITH, *Soc.* **123**, 1093).

α-Jod-β-methoxy-buttersäure $C_5H_9O_3I = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHI\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WEST, KRUMMEL, CARTER, *J. biol. Chem.* **122**, 607. — *B.* Beim Behandeln einer Mischung von Crotonsäure und Calciumcarbonat in Methanol mit Chlorjod oder mit Chlor in Gegenwart von Jod (JACKSON, PASIUT, *Am. Soc.* **50**, 2256, 2258). — Krystalle (aus Benzol). F: 83—84°.

β-Mercapto-buttersäure $C_4H_8O_2S = CH_3\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 117). $Kp_{ca. 16}$: 116—118° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 373). — Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes in die opt.-akt. Komponenten spalten.

3. ***3-Oxy-propan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-buttersäure*** $C_4H_8O_3 = HO\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ (H 311). *B.* Das Lacton entsteht beim Kochen von γ-Brom-buttersäure mit Natriumäthylat-Lösung (MARVEL, BIRKHIMER, *Am. Soc.* **51**, 261). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in wäßr. Lösung bei 25°, auch in Gegenwart von Mineralsäuren: HENRY, *Ph. Ch.* **10** [1892], 116, 120; KAILAN, *Ph. Ch.* **94**, 119; **101**, 89. — Übergang in Zucker im Organismus des phlorrhizindiabetischen Hundes nach subcutaner Injektion: CORLEY, MARVEL, *J. biol. Chem.* **82**, 79. — $NaC_4H_7O_3$. Krystalle (aus Alkohol) (M., B.).

γ-Äthoxy-buttersäure-äthylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von γ-Äthoxy-butyronitril mit alkoh. Salzsäure (DEWAEL, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 301; *C.* **1927** I, 55). — Kp: 183—187°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol δ-Äthoxy-butylalkohol.

γ-Äthoxy-butyronitril $C_6H_{11}ON = C_2H_5\cdot O\cdot[CH_2]_3\cdot CN$ (H 312; E I 118). *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von γ-Chlor-butyronitril mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 491; *C.* **1925** I, 388). — Kp_{744}: 180—182°. — Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser und folgenden Behandeln mit Salzsäure Äthyl-[γ-äthoxy-propyl]-keton, 1.7-Diäthoxy-4-imino-3-cyan-heptan(?) und andere Produkte.

Dipropylsulfid-γ.γ'-dicarbonsäure, γ.γ'-Thio-di-buttersäure $C_8H_{14}O_4S = S(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 312). *B.* Durch Kondensation von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit Natriummalonester in Alkohol oder besser in Xylol + Benzol, Verseifung des entstandenen Esters mit Natronlauge und nachfolgendes Erhitzen auf 150—170° (DAVIES, *Soc.* **117**, 300). Aus dem durch Kondensation von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit Natriumacetessigester in Alkohol oder Benzol erhaltenen Ester durch Verseifung mit siedender 20%iger methylalkoholischer Natronlauge (D.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 99—101° (BENNETT, HOCK, *Soc.* **127**, 2676), 97—98° (D.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Benzol (D.). — Ammoniumsalz. Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren (D.).

Dimethylester $C_{10}H_{18}O_4S$ = $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. Kp_{20}: 170° (DAVIES, *Soc.* **117**, 303). n_D^{20}: 1,4791. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4S$ = $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von γ.γ'-Thio-di-buttersäure mit alkoh. Schwefelsäure (DAVIES, *Soc.* **117**, 302). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 185°; Kp_{23}: 196°. n_D^{20}: 1,4701. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dinitril, γ.γ'-Dicyan-dipropylsulfid $C_8H_{12}N_2S$ = $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN)_2$ (H 312). *B.* Aus γ.γ'-Dichlor-dipropylsulfid und Kaliumcyanid in siedendem Alkohol (BENNETT, HOCK, *Soc.* **127**, 2676).

4. ***2-Oxy-propan-carbonsäure-(2), α-Oxy-isobuttersäure*** $C_4H_8O_3$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2H$ (H 313; E I 118). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 3.4-Dibrom-2.5-dimethyl-hexadien-(2.4) mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (KRESTINSKI, *B.* **59**, 1931). Entsteht neben anderen Produkten bei der Hydrolyse von 2.4.4-Trimethyl-2-phenyl-1.3-dioxolon-(5) (BLAISE, HERZOG, *C. r.* **184**, 1333). — Nadeln aus Benzol). F: 79° (K.). — Bei der Hydrierung des Natriumsalzes in Wasser unter 80 Atm. Druck bei 280° in Gegenwart von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd entsteht in der Hauptsache Isobuttersäure neben Essigsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Methan (RASUWAJEW, *B.* **61**, 640; Ж. **60**, 916). Bei der Behandlung von α-Oxy-isobuttersäure mit Thionylchlorid erhält man α-Oxy-isobuttersäure-anhydrosulfit (s. u.), α-Chlor-isobutyrylchlorid und α-[α-Chlor-isobutyryloxy]-isobutyrylchlorid (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1555). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 954.

Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, PARDEE, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 110. — $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 120° (KRESTINSKI, BASHENOWA-KOSLOWSKAJA, Ж. **61**, 1706, 1709. — $Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Das Krystallwasser wird bei 140° abgegeben (KR., B.-K.). — Über Komplex-Verbindungen mit Borsäure vgl. BÖESEKEN, MULLER, JAPHONGJOUW, *R.* **45**, 919.

α-Methoxy-isobuttersäure $C_5H_{10}O_3$ = $(CH_3)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 119). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei 24-stdg. Einw. von Natriumnitrit auf α-Amino-isobuttersäuremethylester-hydrochlorid in schwach salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 407).

Oxalyl-bis-[α-oxy-isobuttersäure] $C_{10}H_{14}O_8$ = $[-CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei der Kondensation von Oxalylchlorid mit α-Oxy-isobuttersäure (BLAISE, *C. r.* **175**, 1216; **176**, 1148). — Blättchen. F: 217—218° (Zers.).

α-Oxy-isobuttersäure-methylester $C_5H_{10}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 119). *B.* Bei der Einw. von Methanol auf α-Oxy-isobuttersäure-anhydrosulfit (s. u.) (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1554). — Carbanilsäureester. F: 78—79°.

α-Oxy-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 315; E I 120). *B.* Neben anderen Produkten bei 24-stdg. Einw. von Natriumnitrit auf α-Amino-isobuttersäure-äthylester-hydrochlorid in schwach salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 405). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumcyanessigester in Alkohol auf dem Dampfbad, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure und folgenden Destillieren unter vermindertem Druck α-Methyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester und α-Methyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester (INGOLD, *Soc.* **119**, 336, 338). — Verwendung als technisches Lösungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 149.

α-Äthoxy-isobuttersäure-äthylester $C_8H_{16}O_3$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 315; E I 120). Liefert mit Propylmagnesiumchlorid in Äther Dipropyl-[α-äthoxy-isopropyl]-carbinol (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 407).

α-Oxy-isobuttersäure-anhydrosulfit $C_4H_6O_4S$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C \cdot CO \cdot O \\ | \quad\quad\quad | \\ O \text{———} SO\end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf α-Oxy-isobuttersäure, neben anderen Produkten (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1553). — Kp_{21}: 63°. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120—125° unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Polylactiden, die beim Kochen mit Alkalien in α-Oxy-isobuttersäure übergehen. Liefert beim Behandeln mit Methanol α-Oxy-isobuttersäure-methylester. Bei der Einw. von Anilin entsteht α-Oxy-isobuttersäure-anilid. Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin erhält man Thionyl-phenylhydrazin und α-Oxy-isobuttersäure.

α-Acetoxy-isobutyrylchlorid $C_6H_9O_3Cl$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus α-Acetoxy-isobuttersäure (E I **3**, 119) durch Einw. von Thionylchlorid (BLAISE, HERZOG, *C. r.* **184**, 1332). — Flüssigkeit. Kp_{17}: 70°. — Liefert bei der Einw. von Benzol in Gegenwart von

Aluminiumchlorid [α-Acetoxy-isopropyl]-phenyl-keton und 2.4.4-Trimethyl-2-phenyl-1.3-dioxolon-(5).

α-[α-Chlor-isobutyryloxy]-isobutyrylchlorid $C_8H_{12}O_3Cl_2$ = $(CH_3)_2CCl \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Thionylchlorid auf α-Oxy-isobuttersäure (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **174**, 1555). — Kp_{17}: 99—101°.

α-Äthoxalyloxy-isobutyrylchlorid $C_8H_{11}O_5Cl$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$ (E I 120).

E I 120, Z. 26 v. u. statt „Kp_{17}" lies „Kp_{12}".

Oxalyl-bis-[α-oxy-isobutyrylchlorid] $C_{10}H_{12}O_6Cl_2$ = $[-CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl]_2$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Oxalyl-bis-[α-oxy-isobuttersäure] (BLAISE, *C. r.* **175**, 1216; **176**, 1148). — Krystalle. F: 76—77°. Kp_{14}: 160°. — Liefert bei der Kondensation mit Propylzinkjodid Bis-[5-oxo-4.4-dimethyl-2-propyl-1.3-dioxolanyl-(2)] und 5.5'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2-propyl-[bis-1.3-dioxolanyl-(2.2')].

α-Oxy-isobutyronitril, Acetoncyanhydrin C_4H_7ON = $(CH_3)_2C(OH) \cdot CN$ (H 316). *Darst.* Zur Darstellung aus Aceton und Blausäure vgl. WELCH, CLEMO, *Soc.* **1928**, 2629; COX, STORMONT, *Org. Synth.* **15** [1935], 1. — Kp_{15}: 81° (W., CL.); Kp_{20}: 88—90° (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* **5** [11], 704). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Benzol bei 25—30° α-Chlor-isobutyronitril; beim Kochen mit Phosphortrichlorid in Benzol erhält man Phosphorigsäure-tris-[α-cyan-isopropylester] (CHRZASZCZEWSKA, SOBIERANSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 473; *C.* **1928** I, 2801). Gibt mit Phosphortribromid in Benzol bei 45—50° α-Brom-isobutyronitril (CHR., POPIEL, *Roczniki Chem.* **7**, 76; *C.* **1927** II, 415). Liefert bei der Umsetzung mit 2 Mol Äthylmagnesiumbromid Dimethyläthylcarbinol und geringere Mengen 2-Methyl-pentanol-(2)-on-(3) (G., *Bl. Acad. Belgique* **5** [11], 707; *C.* **1926** I, 3147). — Über Giftwirkungen vgl. H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 955.

Phosphorigsäure-tris-[α-cyan-isopropylester], Tris-acetoncyanhydrin-phosphit $C_{12}H_{18}O_3N_3P$ = $P[O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN]_3$. *B.* Beim Kochen von Acetoncyanhydrin mit Phosphortrichlorid in Benzol (CHRZASZCZEWSKA, SOBIERANSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 475; *C.* **1928** I, 2801). — Ölige Flüssigkeit. Kp_4: 153—154°. D_4^{12}: 1,082. n_α^{12}: 1,4442; n_D^{12}: 1,4467; n_β^{12}: 1,4528. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser.

β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_7O_3Cl$ = $CH_2Cl \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ (H 317; E I 120). Liefert beim Kochen mit Silberoxyd in Wasser α.β-Dioxy-isobuttersäure (GLATTFELD, SHERMAN, *Am. Soc.* **47**, 1745). Geschwindigkeit der Verseifung des Bariumsalzes durch Barytwasser: SMITH, LINDBERG, *B.* **61**, 1712. — Bestimmung neben Glycerin-α-chlorhydrin auf Grund der Verseifungsgeschwindigkeit: SM., L., *B.* **61**, 1716.

β.β-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_6O_3Cl_2$ = $CHCl_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ (H 317). *B.* Aus dem Anilid beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° (PASSERINI, *G.* **54**, 540). — Krystalle (aus Benzol). F: 82—83°.

β.β'-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure $C_4H_6O_3Cl_2$ = $(CH_2Cl)_2C(OH) \cdot CO_2H$ (H 318). *B.* Zur Bildung durch Behandlung von α.α'-Dichlor-aceton mit Blausäure und folgende Verseifung nach GRIMAUX, ADAM, *Bl.* [2] **36**, 20 vgl. FOURNEAU, *Bl.* [4] **29**, 414.

Äthylester $C_6H_{10}O_3Cl_2$ = $(CH_2Cl)_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 318). *B.* Durch Verestern von β.β'-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure mit alkoh. Salzsäure (FOURNEAU, *Bl.* [4] **29**, 414). — Kp_{13}: 112°.

β-Brom-α-oxy-isobutyronitril, Bromaceton-cyanhydrin C_4H_6ONBr = $CH_2Br \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Cyanwasserstoff auf Bromaceton in Gegenwart von Kaliumcyanid bei 0° (CHRZASZCZEWSKA, SOBIERANSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 84; *C.* **1927** II, 409). — Flüssigkeit. $Kp_{5,5}$: 94,5—95,5°. $D_4^{12,5}$: 1,5841. $n_\alpha^{12,5}$: 1,4820; $n_D^{12,5}$: 1,4847; $n_\beta^{12,5}$: 1,4916. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Reizt zu Tränen.

α-Mercapto-isobuttersäure $C_4H_8O_2S$ = $(CH_3)_2C(SH) \cdot CO_2H$ (H 319). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **172**, 381. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25° (ermittelt aus Leitfähigkeitsmessungen): $1,26 \times 10^{-4}$ (L., *Z. anorg. Ch.* **172**, 381), der 2. Stufe k_2 bei 20° (potentiometrisch ermittelt): $0,48 \times 10^{-11}$ (L., *Z. anorg. Ch.* **172**, 378, 384).

α-Cyanselen-isobuttersäure, „α-Selencyan-isobuttersäure" $C_5H_7O_2NSe$ = $(CH_3)_2C(Se \cdot CN) \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich aus dem Kaliumsalz der α-Brom-isobuttersäure und Kaliumselenocyanat in kaltem Wasser (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 138). — Nadeln oder Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff und Toluol). F: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: FR. Dissoziationskonstante in Wasser bei 25°: $6,1 \times 10^{-3}$. — Geht

beim Aufbewahren in wäßr. Lösung in α.α'-Diselen-di-isobuttersäure über. — $KC_5H_6O_2NSe$. Nadeln (aus Alkohol).

α.α'-Diselen-di-isobuttersäure $C_8H_{14}O_4Se_2 = Se_2[C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf α-Cyanselen-isobuttersäure (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 139). Durch Reduktion von Isobuttersäure-α-seleninsäure mit Jodwasserstoff, Zinkstaub oder schwefliger Säure (FR., *J. pr.* [2] **123**, 144). — Gelbe Tafeln oder Blättchen (aus Wasser oder Essigester); Schuppen (durch Ansäuern der Lösungen in Ammoniak oder Dicarbonat-Lösung). F: ca. 185° (Zers.). Löslich in Äther, Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol. In 1 l Wasser lösen sich bei 25° 0,29 g. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in wäßr. Aceton in der Kälte zu Isobuttersäure-α-seleninsäure oxydiert. — Titration mit Jod: FR.

[BAUMANN]

5. Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_3$.

1. ***1-Oxy-butan-carbonsäure-(1), α-Oxy-n-valeriansäure, C-Propyl-glykolsäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Säure durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **77**, 558). — $[\alpha]_D^{20}$: +1,5° (Wasser; c = 13). — Bariumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —4,9° (Wasser; c = 3).

Äthylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von rechtsdrehender α-Oxy-n-valeriansäure mit alkoh. Schwefelsäure (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **77**, 558). — Kp_{20}: 81°. α_D^{20}: —5,1° (unverdünnt; l = 10 cm). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Eisessig linksdrehendes Pentandiol-(1.2).

b) ***Linksdrehende α-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von rechtsdrehender α-Brom-n-valeriansäure mit Sodalösung auf dem Wasserbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 362). — $[\alpha]_D^{20}$: —1,4° (Wasser; c = 18). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +2,7° (Wasser; c = 11). — $Ba(C_5H_9O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Wachsglänzende Tafeln (aus Wasser durch Alkohol).

c) ***Optisch-aktive α-Oxy-n-valeriansäure-Derivate ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

α-Mercapto-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_2S = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von linksdrehender α-Äthylxanthogen-n-valeriansäure in absolut-alkoholischer Lösung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 0° und Versetzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 346). — $Kp_{ca. 13}$: 122—124°. $[\alpha]_D^{20}$: —17,1° (Äther; c = 6); —14.8° (60%iger Alkohol; c = 7). — Gibt bei der Oxydation mit Bromwasser rechtsdrehende α-Sulfo-n-valeriansäure. — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +0,4° (Wasser; c = 25). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +3,6° (Wasser; c = 14).

α-Äthylxanthogen-n-valeriansäure $C_8H_{14}O_3S_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzen der Kaliumsalze von rechtsdrehender α-Brom-n-valeriansäure und Äthylxanthogensäure in wäßr. Lösung bei 0° und Versetzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 345). — Wurde nicht gereinigt. $[\alpha]_D^{20}$: —18,1° (Äther; c = 4). — Liefert in absolut-alkoholischer Lösung beim Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak und Versetzen des Reaktionsprodukts mit konzentrierter Salzsäure die linksdrehende α-Mercapto-n-valeriansäure.

d) ***Inakt. α-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 320). *B.* Beim Erhitzen von inakt. α-Brom-n-valeriansäure mit Kaliumcarbonat-Lösung im Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **77**, 558). — Läßt sich mit Brucin in Aceton-Lösung in die optischen Antipoden spalten.

Äthylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 321). Zur Bildung aus Butyraldehyd über das Nitril (MONOZZI, *G.* **14** [1884], 16) vgl. NICOLLE, *Bl.* [4] **39**, 58. — Reagiert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Bildung von α.α-Diäthyl-α'-propyl-äthylenglykol.

α-Oxy-n-valeronitril, Butyraldehydcyanhydrin $C_5H_9ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$ (H 321). Beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd entstehen die beiden stereoisomeren Propylidenacetonitrile neben anderen Produkten (CASTILLE, GUEURDEN, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I, 56; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 509; *C.* **1927** II, 802).

β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure $C_5H_7O_3Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 321). *B.* Aus β.β.γ-Trichlor-α-oxy-n-valeriansäure-anilid bei längerem Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure auf 80—100° (PASSERINI, *G.* **52** I, 435). — F: 140,5° (CHATTAWAY, IRVING, *Soc.* **1929**, 1044).

Nitril, Butyrchloralcyanhydrin $C_5H_6ONCl_3 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH(OH)\cdot CN$ (H 322). *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus Butyrchloralhydrat beim Behandeln mit 2 Mol Kaliumcyanid in Wasser bei 40° oder mit 1 Mol Kaliumcyanid in Alkohol unterhalb 15° (CHATTAWAY, IRVING, *Soc.* **1929**, 1043, 1045). — Platten (aus Wasser). F: 101—102°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — Wird durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure zu β.β.γ-Trichlor-α-oxy-valeriansäure verseift. Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Kaliumcyanid in Alkohol unterhalb 15° α-Chlor-crotonsäure-äthylester.

2. ***2-Oxy-butan-carbonsäure-(1), β-Oxy-n-valeriansäure, β-Äthyl-hydracrylsäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende β-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt rechtsdrehendes Äthylallylcarbinol mit Ozon in Chloroform, zerlegt das entstandene Ozonid durch Kochen mit Wasser und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **76**, 421). — $[\alpha]_D^{20}$: +2,3° (Wasser; c = 8). — $AgC_5H_9O_3$. Krystalle (aus Wasser). — Bariumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +1,3° (Wasser; c = 20).

b) ***Linksdrehende β-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von rechtsdrehendem β-Oxy-n-valeriansäure-nitril mit Salzsäure (D: 1,19) (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **76**, 419) oder mit Alkalilauge (L., MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 6). — $[\alpha]_D^{20}$: —11,4° (Wasser; c = 2) (L., M.); $[\alpha]_D^{25}$: —15,2° (Wasser; c = 3) (L., H.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure linksdrehenden β-Oxy-n-valeriansäure-äthylester (L., M.). — $NaC_5H_9O_3$. $[\alpha]_D^{25}$: —9,3° (Wasser; c = 6) (L., H.).

Äthylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von linksdrehender β-Oxy-n-valeriansäure mit alkoh. Salzsäure (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 8). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von rechtsdrehendem β-Oxy-n-valeriansäure-nitril bei 0° und folgendes Kochen der Lösung (L., M.). — Kp_9: 75,5—77°; Kp_{10}: 77—79°. Löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform, schwer löslich in Wasser. α_D^{20}: —10,63° (unverdünnt; l = 10 cm); $[\alpha]_D^{20}$: —15,6° (Äther; c = 10). — Gibt beim Behandeln mit Thionylchlorid oder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform rechtsdrehenden β-Chlor-n-valeriansäure-äthylester. Reagiert mit Phosphorpentabromid in Chloroform unter Bildung von rechtsdrehendem β-Brom-n-valeriansäure-äthylester.

Nitril $C_5H_9ON = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem 1-Brom-butanol-(2) mit Kaliumcyanid in Methanol (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **76**, 419; L., MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 6). — Kp_{18}: 110—112° (L., H.). α_D^{20}: +8,0° (unverdünnt; l = 10 cm) (L., M.); $[\alpha]_D^{20}$: +10,0° (Äther; c = 10) (L., M.); $[\alpha]_D^{25}$: +13,1° (absol. Alkohol; c = 5) (L., H.). — Gibt bei der Verseifung linksdrehende β-Oxy-n-valeriansäure (L., H.; L., M.). Bei Einw. von Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid entsteht linksdrehendes β-Chlor-valeronitril (L., M.).

c) ***Optisch-aktive β-Oxy-n-valeriansäure-Derivate ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

β-Mercapto-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_2S = C_2H_5\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehender β-Brom-n-valeriansäure mit wäßr. Kaliumhydrosulfid-Lösung bei 0°, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 13). — Öl. Kp_{10}: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther, sehr schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —15,5° (20%iger Alkohol; c = 2). — Das Bariumsalz gibt bei der Oxydation mit Brom in Gegenwart von Bariumcarbonat linksdrehende β-Sulfo-n-valeriansäure. — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —8,8° (20%iger Alkohol; c = 2). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —11,2° (20%iger Alkohol; c = 1,5).

Äthylester $C_7H_{14}O_2S = C_2H_5\cdot CH(SH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf rechtsdrehenden β-Brom-n-valeriansäure-äthylester zuerst bei 0°, zum Schluß in der Siedehitze (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 12). Beim Behandeln von linksdrehender β-Mercapto-n-valeriansäure mit alkoh. Salzsäure (L., M.). — $[\alpha]_D^{20}$: —5,2° (Äther; c = 10). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat und nachfolgenden Verseifung linksdrehende β-Sulfo-n-valeriansäure. Spaltet beim Erhitzen mit Wasser oder beim Schütteln mit konz. Salzsäure in der Kälte Schwefelwasserstoff ab.

d) ***Inakt. β-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 322). *B.* In geringer Menge aus Propionaldehyd und Malonsäure in trocknem Pyridin bei 40—50°, neben anderen Produkten (v. AUWERS, *A.* **432**, 64). Über Bildung einer inakt.(?) β-Oxy-n-valeriansäure bei der Einw. von Aspergillus niger auf das Calciumsalz der n-Valeriansäure in Wasser vgl. COPPOCK, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1928**, 1423, 1425.

3. *3-Oxy-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-n-valeriansäure* $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende γ-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Säure durch fraktionierte Krystallisation des Cinchonidinsalzes aus Methanol + Aceton (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 169). Aus rechtsdrehendem Hexen-(1)-ol-(5) durch Behandeln mit Ozon in Chloroform, Kochen der Reaktions-Lösung und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung (L., H., *J. biol. Chem.* **79**, 487). Das Natriumsalz entsteht aus linksdrehendem γ-Valerolacton (Syst. Nr. 2459) und Natronlauge (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 170). Beim Kochen von linksdrehendem γ-Oxy-n-valeraldehyd mit Silberoxyd und Wasser (L., H., *J. biol. Chem.* **83**, 182). — $[\alpha]_D^{22}$: +18,8° (Wasser; c = 1) (L., H., *J. biol. Chem.* **83**, 183); +14° (Wasser; c = 7) (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 170); $[\alpha]_D^{24}$: +10,5° (Wasser; c = 5) (L., H., *J. biol. Chem.* **79**, 488). — Geht beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in linksdrehendes γ-Valerolacton über (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 170). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{22}$: +2,7° (Wasser; c = 27) (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 170). — $AgC_5H_9O_3$ (im Hochvakuum getrocknet). $[\alpha]_D^{22}$: +5,4° (Wasser; c = 3) (L., H., *J. biol. Chem.* **83**, 182). — $Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 110°). $[\alpha]_D^{24}$: +3,5° (Wasser; c = 7) (L., H., *J. biol. Chem.* **79**, 488).

Amid $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von linksdrehendem γ-Valerolacton (Syst. Nr. 2459) mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 171). — F: 56°. $[\alpha]_D^{22}$: +9,4° (absol. Alkohol, c = 2). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Barytwasser rechtsdrehendes 4-Amino-butanol-(2).

Hydrazid $C_5H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von linksdrehendem γ-Valerolacton mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 170). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 71,5—72,5°. $[\alpha]_D^{22}$: +11,6° (absol. Alkohol; c = 4). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° und nachfolgenden Kochen mit 50%igem Alkohol linksdrehenden N.N'-Bis-[γ-oxy-butyl]-harnstoff.

b) ***Optisch-aktive γ-Oxy-n-valeriansäure-Derivate unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

γ-Mercapto-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_2S = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Gemisch von rechtsdrehendem γ-Mercapto-n-valeriansäure-äthylester und linksdrehendem „Thio-γ-valerolacton" $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ OC \cdot S \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$, das aus linksdrehendem γ-Chlor-n-valeriansäure-äthylester und alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung entsteht, beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 19). — Kp: 121—122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +6,3° (Äther; c = 4); +5,1° (20%iger Alkohol; c = 4). — Geht beim Schütteln mit 10%iger Schwefelsäure bei 40° in linksdrehendes „Thio-γ-valerolacton" über. Liefert bei der Oxydation mit Brom unter Kühlung in Gegenwart von Bariumcarbonat linksdrehende γ-Sulfo-n-valeriansäure. — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +1,6° (20%iger Alkohol; c = 12). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +1,4° (20%iger Alkohol; c = 7).

γ-Mercapto-n-valeriansäure-äthylester $C_7H_{14}O_2S = CH_3 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben linksdrehendem „Thio-γ-valerolacton" $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ OC \cdot S \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ aus linksdrehendem γ-Chlor-n-valeriansäure-äthylester bei Einw. von alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung bei 0°, zum Schluß im Rohr bei 150° (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 18). — Riecht unangenehm. Kp_{10}: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +1,7° (Äther; c = 10). — Entfärbt Jodlösung. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

c) ***Inakt. γ-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 322; E I 122). *B.* Das Bariumsalz entsteht bei 2-stdg. Kochen von inaktivem γ-Valerolacton (Syst. Nr. 2459) mit Barytwasser (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 169). — Läßt sich über das Cinchonidinsalz (durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol + Aceton) in die optischen Antipoden spalten (LEV., HA., *J. biol. Chem.* **69**, 169). Geschwindigkeit der Umwandlung in γ-Valerolacton in wäßr. Lösung bei 0—85° und Einfluß von Säuren und Salzen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bei 25°: HENRY, *Ph. Ch.* **10** [1892], 113, 116, 125, 126; vgl. dazu KAILAN, *Ph. Ch.* **94**, 113, 119, 120; in wäßriger und alkoholisch-wäßriger Lösung und Einfluß von Säuren und Salzen bei 25°: KAILAN, NEUMANN, *Ph. Ch.* **101**, 89; Einfluß von Salzsäure verschiedener Konzentration, von Saccharose und anorganischen Salzen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit bei 25° und 35°: GARRETT, LEWIS, *Am. Soc.* **45**, 1095.

4. ***4-Oxy-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_3$ = HO·$[CH_2]_4$·CO_2H (H 323). *B.* Das Natriumsalz bildet sich beim Kochen von δ-Valerolacton mit Natronlauge (MARVEL, BIRKHIMER, *Am. Soc.* **51**, 261). — Schicksal im Organismus des phlorrhizindiabetischen Hundes nach subcutaner Injektion: CORLEY, MARVEL, *J. biol. Chem.* **82**, 80. — $NaC_5H_9O_3$ (M., B.). — $AgC_5H_9O_3$ (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 902).

5. ***2-Oxy-butan-carbonsäure-(2), α-Oxy-α-methyl-buttersäure, C-Methyl-C-äthyl-glykolsäure*** $C_5H_{10}O_3$ = CH_3·CH_2·$C(CH_3)(OH)$·CO_2H (H 324; E I 122). *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Umsetzen von Brenztraubensäure-l-menthylester mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Verseifen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Kalilauge (MCKENZIE, *Soc.* **89** [1906], 378). Beim Behandeln der Natriumdisulfitverbindung des Methyläthylketons mit Natriumcyanid in Wasser bei 30—40° und Erwärmen des erhaltenen Nitrils mit konz. Salzsäure auf 90—100° (YOUNG, DILLON, LUCAS, *Am. Soc.* **51**, 2531). Zur technischen Darstellung aus Methyläthylketon über die Natriumdisulfitverbindung, Cyanhydrin und Amid vgl. J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 139. — F: 72,5° (korr.); $Kp_{13,0}$: 118°; $Kp_{12,5}$: 117°; $Kp_{12,0}$: 116°; $Kp_{7,0}$: 104,5°; $Kp_{2,3}$: 93° (Y., D., L.). Die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen wird durch Borsäure stark erhöht (BÖESEKEN, *R.* **40**, 579). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°: $1,24 \times 10^{-4}$ (BÖE.). — Liefert beim Erhitzen auf 150—240° Angelicasäure, Tiglinsäure, α.α'-Dimethyl-α.α'-diäthyl-glykolid und α-Äthyl-acrylsäure (Y., D., L.; vgl. a. BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] **11** [1907], 116). — Salze: BÖESEKEN, MÜLLER, JAPHONGJOUW, *R.* **45**, 920. — Salze des Borsäurekomplexes mit Chinin und mit Strychnin sind glasig. — Salz des Borsäurekomplexes mit Brucin $[B(C_5H_8O_3)_2]H + C_{23}H_{26}O_4N_2$: a) inaktive Form. Krystalle. $[\alpha]_D^{18}$: —28,0° (Chloroform, c = 2). Läßt sich durch Lösen in trocknem Chloroform und Fällen mit Petroläther in die opt.-akt. Komponenten spalten. b) Salz der linksdrehenden Form. $[\alpha]_D^{18}$: —44,4° (Chloroform, c = 2). c) Salz der rechtsdrehenden Form. $[\alpha]_D^{18}$: —16,1° (Chloroform; c = 2).

Äthylester $C_7H_{14}O_3$ = C_2H_5·$C(CH_3)(OH)$·CO_2·C_2H_5 (H 324; E I 122). *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Methyläthylketon-cyanhydrin, Alkohol und Wasser (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 1330). — $Kp_{8,5}$: 48—50°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad ein Gemisch der Äthylester der Angelica- und Tiglinsäure.

Nitril, Methyläthylketon-cyanhydrin C_5H_9ON = C_2H_5·$C(CH_3)(OH)$·CN (H 324). Gibt bei Einw. von 2 Mol Methylmagnesiumbromid Methyläthylketon, tert. Amylalkohol und sehr wenig 3-Methyl-pentanol-(3)-on-(2) (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 708; *C.* **1926** I, 3147). — Physiologisches Verhalten: R. HUNT in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 800, 813.

α-Äthyl-diäthylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, α-Äthyl-[α.α'-thio-di-propionsäure], α-Äthyl-thiodilactylsäure $C_8H_{14}O_4S$ = HO_2C·$CH(CH_3)$·S·$C(CH_3)(C_2H_5)$·CO_2H. Über Darstellung eines Gemisches von stereoisomeren Monoäthylestern aus Methyl-äthyl-bromessigsäure, α-Thiomilchsäure und Natriumäthylat vgl. AHLBERG, *B.* **58**, 1061. — Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung führt zu α-Äthyl-[α.α'-sulfon-di-propionsäure] (Gemisch von Stereoisomeren) (A., *B.* **61**, 828).

α-Äthyl-diäthylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, α-Äthyl-[α.α'-sulfon-di-propionsäure] $C_8H_{14}O_6S$ = HO_2C·$CH(CH_3)$·SO_2·$C(CH_3)(C_2H_5)$·CO_2H. *B.* Ein Gemisch von stereoisomeren α-Äthyl-[α.α'-sulfon-di-propionsäuren] wurde durch Oxydation von α-Äthyl-[α.α'-thio-dipropionsäure] mit Permanganat in neutraler Lösung erhalten (AHLBERG, *B.* **61**, 828). — Aus dem Gemisch läßt sich ein in Wasser mäßig lösliches Bariumsalz abscheiden. Mit Hilfe von Brucin und Chinin wurden aus dem Salz 2 aktive Formen gewonnen; Kinetik der Inaktivierung derselben: A.

6. ***3-Oxy-butan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α-methyl-buttersäure, α.β-Dimethyl-hydracrylsäure*** (Nilsäure) $C_5H_{10}O_3$ = CH_3·CH(OH)·$CH(CH_3)$·CO_2H (H 325). *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus dem Harzglykosid Pharbitin bei der Alkalispaltung (ASAHINA, SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 479, S. 1; *C.* **1922** I, 976). — Sirup. Löslich in Äther. — Gibt bei der Destillation unter Wasserabspaltung Tiglinsäure. — Ist beständig gegen Kaliumpermanganat. — $CuC_5H_8O_3$. Blaue Krystalle.

7. ***3-Oxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-β-methyl-buttersäure, γ-Oxy-isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_3$ = HO·CH_2·$CH(CH_3)$·CH_2·CO_2H. *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der β-Methyl-glutarsäure mit Jod und Sand auf 100—150° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 899, 901). — $AgC_5H_9O_3$.

8. ***2-Oxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), β-Oxy-β-methyl-buttersäure, β-Oxy-isovaleriansäure, β.β-Dimethyl-hydracrylsäure*** $C_5H_{10}O_3$ = $(CH_3)_2C(OH)$·CH_2·CO_2H.

β-Methoxy-isovaleriansäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 327). *B.* Durch Elektrolyse des Natriumsalzes des α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-α'-monoäthylesters in verd. Methanol und Verseifung des neben anderen Produkten entstandenen β-Methoxy-isovaleriansäure-äthylesters (FARMER, KRACOVSKI, *Soc.* **1926**, 2321). — Kp_{14}: 118°. Leicht löslich in Wasser.

β-Butyloxy-isovaleriansäure $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Diacetonalkohol-butyläther mit Natriumhypobromit-Lösung (HOFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 534). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{10}: 140—143°. D^{20}: 1,053.

β-Oxy-isovaleriansäure-äthylester $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 327; E I 122). *B.* Aus Aceton und Bromessigsäureäthylester in siedendem Benzol bei Gegenwart von Magnesiumpulver und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 620, 624). — Kp_{19}: 88—89°. — Durch Wasserabspaltung und Verseifung des Reaktionsprodukts erhält man β.β-Dimethyl-acrylsäure.

α-Brom-β-methoxy-isovaleriansäure $C_6H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Brom auf α-Brommercuri-β-methoxy-isovaleriansäure-äthylester in Chloroform im Sonnenlicht und folgender Verseifung mit Natronlauge (SCHRAUTH, GELLER, *B.* **55**, 2788). — Krystallinische Masse (aus Äther + Petroläther). F: 77°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, schwer in Wasser und Petroläther. — Gibt mit 25%igem Ammoniak im Rohr bei 100° α-Amino-β-methoxy-isovaleriansäure.

9. ***1-Oxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), α-Oxy-β-methyl-buttersäure, α-Oxy-isovaleriansäure, C-Isopropyl-glykolsäure*** $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive α-Oxy-isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 328). Bei der Hydrierung des Natriumsalzes in wäßr. Lösung unter 80 Atm. bei 285—295° in Gegenwart von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd wurden Isobutylalkohol, Ameisensäure und Propionsäure isoliert (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **61**, 635, 636; Ж. **60**, 911).

Äthylester $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 329). *B.* Aus der Disulfitverbindung des Isobutyraldehyds beim Behandeln mit Natriumcyanid-Lösung, Einleiten von Chlorwasserstoff in die Alkohol-Äther-Lösung des entstandenen Cyanhydrins bei 0° und Ausgießen auf Eis (NICOLLE, *Bl.* [4] **39**, 58). — Kp_{760}: 170°. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther α.α-Dimethyl-α'-isopropyl-äthylenglykol. Mit Äthylmagnesiumbromid entsteht analog α.α-Diäthyl-α'-isopropyl-äthylenglykol.

β-Chlor-α-oxy-β-methyl-buttersäure, β-Chlor-α-oxy-isovaleriansäure $C_5H_9O_3Cl = (CH_3)_2CCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf das Natriumsalz der α.α-Dimethyl-äthylenoxyd-α'-carbonsäure in absol. Äther unter Eiskühlung (TROELL, *B.* **61**, 2498). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 80,6—81,3°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform; die wäßr. Lösung zersetzt sich schnell. Ist in stark salpetersaurer Lösung haltbar. Geschwindigkeit der Zersetzung in alkalischer und in neutraler Lösung: T.

α-Mercapto-isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B* Beim Erhitzen von α-Brom-isovaleriansäure mit Kaliumhydrosulfid auf dem Dampfbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 350). Aus 5-Isopropyl-pseudothiohydantoin
$(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot S \cdot C:NH$
OC——NH
durch Kochen mit Alkalilauge (ANDREASCH, *M.* **49**, 130, 131). — F: ca. 35° (L., Mo., MI.). Läßt sich über das Cinchonidinsalz in die optischen Antipoden spalten (L., Mo., MI.). Gibt beim Versetzen mit einem Tropfen Eisenchlorid-Lösung und dann mit Ammoniak bis zur alkal. Reaktion eine rote Färbung (A.).

Diisobutylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Thio-di-isovaleriansäure $C_{10}H_{18}O_4S = S[CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2]_2$ (vgl. H 330).

α) Racem-Form. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von mit Soda neutralisierter inaktiver α-Brom-isovaleriansäure mit der berechneten Menge Natriumsulfid in übersättigter Lösung auf dem Wasserbad (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 259). Neben der Meso-Form aus inakt. α-Brom-isovaleriansäure-äthylester und Natriumsulfid in Alkohol zuerst unterhalb 40°, zum Schluß im Wasserbad und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (A., *J. pr.* [2] **107**, 260, 262; vgl. a. LOVÉN, *J. pr.* [2] **33** [1886], 113). Aus der Mesoform bei etwa ½-stdg. Erhitzen auf 200—210° (A., *J. pr.* [2] **107**, 269). In geringer Menge, neben viel Mesoform beim Verseifen von Meso-α.α'-thio-di-isovaleriansäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (A., *J. pr.* [2] **107**, 268). — Wasserfreie Prismen (aus warmer, konzentrierter, wäßriger Lösung beim Abkühlen und Impfen); Prismen mit $2H_2O$ (beim Eindunsten der wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur); verliert das Krystallwasser bei 40° (A., *J. pr.* [2] **107**, 270). F: 117,5—118° (A., *J. pr.* [2] **107**, 270). Die bei 25° gesättigte Lösung enthält 0,37%, die bei 17° gesättigte 0,33% wasserhaltige Säure (A.,

J. pr. [2] **107**, 270, 271). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $4,4\times10^{-4}$ (LARSSON bei A., *J. pr.* [2] **107**, 271, 277); der zweiten Stufe k_2 bei 18°: $1,6\times10^{-5}$ (potentiometrisch ermittelt) (L., *Z. anorg. Ch.* **140**, 297). — Bei der Oxydation der Alkalisalze mit Permanganat erhält man je nach den Versuchsbedingungen racem. α.α'-Thionyl-di-isovaleriansäure und die Racem- und Mesoform der α.α'-Sulfon-di-isovaleriansäure (A., *J. pr.* [2] **107**, 279, 303, 304, 305). — Salze: A., *J. pr.* [2] **107**, 271. — Neutrales Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. — Neutrales Kaliumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser; hygroskopisch. — Neutrales Kupfersalz. Blaugrünes Pulver. Färbt sich im Exsiccator über Schwefelsäure infolge Wasserverlust grün. — Neutrales Silbersalz. Schwer löslich. Im diffusen Tageslicht ziemlich beständig. — Neutrales Magnesiumsalz. Weißes Pulver. 100 cm³ Wasser lösen bei Zimmertemperatur 20—25 g Salz. — $BaC_{10}H_{16}O_4S + 2H_2O$. Nadeln. Gibt das Krystallwasser bei 110° ab; die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist ca. 2%ig. — Die Salze mit 1 Mol Strychnin, 1 Mol Brucin und 2 Mol Cinchonin wurden ölig erhalten; mit Hilfe des Brucinsalzes wurde die Säure in die optischen Komponenten gespalten (A., *J. pr.* [2] **107**, 272).

β) Meso-Form. *B.* s. bei der Racem-Form. — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 136—137° (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 263). Löst sich bei 80—90° in der 40-fachen Menge Wasser; 100 g einer gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 17° 0,35 g, bei 25° 0,41 g Säure (A., *J. pr.* [2] **107**, 265). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $3,2\times10^{-4}$ (LARSSON bei A., *J. pr.* [2] **107**, 265), der zweiten Stufe k_2 bei 18°: $1,4\times10^{-5}$ (potentiometrisch ermittelt) (L., *Z. anorg. Ch.* **140**, 297). — Geht beim Erhitzen auf 200—210° in die racem. Säure über (A., *J. pr.* [2] **107**, 269). Die Alkalisalze liefern bei der Oxydation mit überschüssigem Permanganat je nach den Bedingungen wechselnde Mengen der Racem- und Mesoform der α.α'-Sulfon-di-isovaleriansäure (A., *J. pr.* [2] **107**, 280, 299, 300). — Salze: A., *J. pr.* [2] **107**, 265. — Die neutralen Kalium- und Natriumsalze sind in Wasser sehr leicht löslich. — Neutrales Kupfersalz. Blaue Krystalle; verwittert an der Luft und wird beim Aufbewahren im Exsiccator unter Wasserverlust hellgrün. — Neutrales Silbersalz. Schwer löslich. Ist im diffusen Tageslicht ziemlich beständig. — Neutrales Magnesiumsalz. Krystalle. — $BaC_{10}H_{16}O_4S + 2H_2O$. Prismen. Gibt das Krystallwasser im Trockenschrank bei 100—110° ab, nicht aber im Exsiccator über Schwefelsäure; das wasserfreie Salz nimmt an der Luft wieder Wasser auf.

α.α'-Thio-di-isovaleriansäure-diäthylester $C_{14}H_{26}O_4S = S[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2]_2$. — Meso-Form. *B.* Man sättigt eine Lösung von Meso-α.α'-thio-diisovaleriansäure in Alkohol mit trockner Salzsäure bei 18—20° und läßt 1½ Tage bei 20—30° stehen (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 267). — Kp_{13}: 160—162°. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad Meso-α.α'-thio-di-isovaleriansäure und wenig der racem. Säure.

Diisobutylsulfoxyd-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Thionyl-di-isovaleriansäure $C_{10}H_{18}O_5S = SO[CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2]_2$.

α) Racem-Form. *B.* Bei der Oxydation des Natriumsalzes der racem. α.α'-Thio-di-isovaleriansäure mit überschüssigem Permanganat unter Einleiten von CO_2 oder bei Gegenwart von Magnesiumsulfat bei Zimmertemperatur (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 279). Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152—152,5°. Schwer löslich in Wasser. — Die mit Alkalihydroxyd neutralisierten Lösungen der α.α'-Thionyl-di-isovaleriansäure liefern bei der Oxydation mit überschüssigem Permanganat bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Magnesiumsulfat vorwiegend racem. α.α'-Sulfon-di-isovaleriansäure, neben wechselnden Mengen der entsprechenden Meso-Form (A., *J. pr.* [2] **107**, 304).

β) Meso-Form. Über einen Versuch zur Darstellung der Meso-Form durch Oxydation des Natriumsalzes der Meso-α.α'-thio-di-isovaleriansäure mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei Zimmertemperatur vgl. AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 280.

Diisobutylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Sulfon-di-isovaleriansäure $C_{10}H_{18}O_6S = SO_2[CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2]_2$ (H 330).

α) Racem-Form. Das Präparat von LOVÉN (*J. pr.* [2] **33** [1886], 113) ist nach AHLBERG (*J. pr.* [2] **107**, 298) die racem. Form. — *B.* Bei der Oxydation der Alkalisalze der Racem- oder Meso-Form der α.α'-Thio-di-isovaleriansäure oder der racem. α.α'-Thionyl-di-isovaleriansäure mit überschüssigem Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei Zimmertemperatur (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 299, 300, 303, 304; vgl. auch A., *B.* **55**, 1281). Aus der Meso-Form beim Erhitzen in wäßr. Lösung auf 100°, am besten in Gegenwart von Hydroxylionen (A., *J. pr.* [2] **107**, 299, 305). — Krystalle (aus Äther und Benzol). F: 133—134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; schwer in Petroläther und Benzol (A., *J. pr.* [2] **107**, 306). Über Ermittlung der elektrolytischen Dissoziationskonstante vgl. LARSSON bei A., *J. pr.* [2] **107**, 316. — Racem. α.α'-Sulfon-di-isovaleriansäure läßt sich mit Hilfe der Brucin- und Cinchoninsalze in die optischen Komponenten spalten (A., *J. pr.* [2] **107**, 309). — Salze: A., *J. pr.* [2] **107**, 307. — $KC_{10}H_{17}O_6S$. Prismen. Schwer löslich. — Calciumsalz. Krystalle. — $BaC_{10}H_{16}O_6S + 7H_2O$. Prismen (aus Wasser). Gibt das Krystall-

wasser im Exsiccator über Schwefelsäure teilweise, beim Erhitzen auf 105—110° vollständig ab. 100 cm^3 der bei 18° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 1,28 g Salz. — **Bleisalz.** Krystallinisch.

β) Meso-Form. *B.* Siehe bei der Racem-Form. — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 131—133°; der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 299). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; schwer in Benzol (A., *J. pr.* [2] **107**, 301). Zur Ermittlung der elektrolytischen Dissoziationskonstante vgl. LARSSON bei A., *J. pr.* [2] **107**, 316. Meso-α.α'-sulfon-di-isovaleriansäure geht in wäßr. Lösung beim Erhitzen auf 100° in die racem. Säure über; Gegenwart von Hydroxylionen erhöht die Geschwindigkeit der Umlagerung (A., *J. pr.* [2] **107**, 305). — Salze: A., *J. pr.* [2] **107**, 301. — Die neutralen und sauren Kalium- und Natriumsalze sind in Wasser sehr leicht löslich. — Neutrales Magnesiumsalz. Hygroskopisch. — Calciumsalz. Ähnelt im Aussehen und der Löslichkeit dem Bariumsalz. — $BaC_{10}H_{16}O_6S$. Prismen (aus Wasser). 100 cm^3 einer bei 17° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 18,8 g Salz.

b) ***Derivate der aktiven α-Oxy-isovaleriansäuren.***

Rechtsdrehende α-Mercapto-isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mit Cinchonidin (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 350). Bei Einw. von Kaliumhydrosulfid-Lösung auf linksdrehende α-Brom-isovaleriansäure erst bei 0°, dann auf dem Dampfbad (L., Mo., Mi., *J. biol. Chem.* **75**, 349). — F: ca. 35°. $Kp_{ca.13}$: 114—115°. $[\alpha]_D^{20}$: +13,7° (Äther; c = 3), +6,8° (40%iger Alkohol; c = 7). — Das Bariumsalz liefert bei der Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat rechtsdrehende α-Sulfo-isovaleriansäure. — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +2,2° (Wasser; c = 25). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —4,0° (Wasser; c = 14).

Akt. Diisobutylsulfid-α.α'-dicarbonsäure, akt. α.α'-Thio-di-isovaleriansäure $C_{10}H_{18}O_4S = S[CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2]_2$.

α) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der racem. Säure über das neutrale Brucinsalz (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 274). — Krystallisiert sowohl wasserfrei als auch mit $2H_2O$; die wasserhaltige Säure gibt das Wasser leicht ab (A., *J. pr.* [2] **107**, 275, 276). F: 80,5—81°; die wasserfreie Säure zeigte $[\alpha]_D^{18}$: +129° (Wasser; c = 1,2); $[\alpha]_D^{18}$: +127° (Wasser; c = 0,6) (A., *J. pr.* [2] **107**, 275). — Wird beim Kochen in wäßriger oder schwach alkalischer Lösung langsam racemisiert (A., *J. pr.* [2] **107**, 275, 276).

β) Linksdrehende Form. *B.* Aus der racem. Säure über das neutrale Brucinsalz (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 272, 274). — Wasserfreie Krystalle (aus Wasser beim Verdunsten). F: 81—81,5°. $[\alpha]_D^{22}$: —126,5° (Wasser; c = 0,5). Die bei 25° gesättigte Lösung ist 1,04%ig. — $C_{10}H_{18}O_4S + 2H_2O$. Stäbchen (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 40° ab. — Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat: A., *J. pr.* [2] **107**, 308.

Akt. Diisobutylsulfon-α.α'-dicarbonsäure, akt. α.α'-Sulfon-di-isovaleriansäure $C_{10}H_{18}O_6S = SO_2[CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2]_2$.

α) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der racem. Säure über das Cinchoninsalz (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 312). — $[\alpha]_D^{18}$: +30,2° (Wasser; c = 6,9). — Racemisiert sich langsam beim Aufbewahren in wäßr. Lösung; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25° und 38°: A.

β) Linksdrehende Form. *B.* Aus der racem. Säure über das Brucinsalz (AHLBERG, *J. pr.* [2] **107**, 309, 310). — Krystalle. Zerfließt beim Aufbewahren an der Luft. $[\alpha]_D^{18}$: —30,6° (Wasser; p = 8,3). Die mit Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzte Lösung ist rechtsdrehend (A., *J. pr.* [2] **107**, 311). — Racemisiert sich langsam beim Aufbewahren in wäßr. Lösung; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: A., *J. pr.* [2] **107**, 313.

10. ***1-Oxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.α-dimethyl-propionsäure, Oxypivalinsäure, α.α-Dimethyl-hydracrylsäure*** $C_5H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Methoxypivalinsäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Über Entstehung von Methoxypivalinsäure bei der Elektrolyse des Natriumsalzes des α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-α-äthylesters in verd. Methanol und nachfolgender Verseifung vgl. FARMER, KRACOVSKI, *Soc.* **1926**, 2322.

6. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_3$.

1. ***1-Oxy-pentan-carbonsäure-(1), α-Oxy-n-capronsäure, C-Butyl-glykolsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von linksdrehender α-Brom-n-capronsäure mit Sodalösung auf dem Wasserbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 363). — $[\alpha]_D^{20}$: +0,7° (Wasser;

c = 14). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —4,0° (Wasser; c = 8). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol).

α-Mercapto-n-capronsäure $C_6H_{12}O_2S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt linksdrehende α-Brom-n-capronsäure 16 Stdn. mit Kaliumhydrosulfid-Lösung bei 0° stehen und erhitzt dann 30 Min. auf dem Dampfbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 353, 354). — $Kp_{1,8}$: 112—115°. $[\alpha]_D^{20}$: +29,3° (Äther; c = 6), +15,9° (40%iger Alkohol; c = 3). — Das Bariumsalz liefert bei der Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat unter Kühlung linksdrehende α-Sulfo-n-capronsäure. — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +0,8° (Wasser; c = 13). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —6,1° (Wasser; c = 7).

b) ***Linksdrehende α-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Säure durch fraktionierte Krystallisation des Cinchonidinsalzes aus Wasser (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 363; L., HALLER, *J. biol. Chem.* **79**, 480). — Hygroskopische Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 60—61° (L., MO., MI.). $[\alpha]_D^{20}$: —3,8° (Wasser; c = 45) (L., MO., MI.); —1,9° (Wasser; c = 8) (L., H.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +14,8° (Wasser; c = 26) (L., MO., MI.); +11,8° (Wasser; c = 13) (L., H.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz der linksdrehenden α-Oxy-n-capronsäure beim Kochen mit konz. Schwefelsäure und Alkohol (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **79**, 481). — Flüssigkeit. Kp_{17}: 91—93°. α_D^{20}: +11,0° (unverdünnt; l = 2 dm). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Eisessig rechtsdrehendes Hexandiol-(1.2).

c) ***Inakt. α-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 332; E I 123). *B.* Zur Darstellung von inakt. α-Oxy-n-capronsäure aus inakt. α-Brom-n-capronsäure durch Erhitzen mit Alkalicarbonaten nach JELISSAFOW (Ж. **12**, 367; *C.* **1881**, 23) vgl.: MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* **46**, 2840; LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **79**, 480. α-Oxy-n-capronsäure entsteht auch aus inakt. α-Brom-n-capronsäure mit Kalilauge (SCHMIDT, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **61**, 169). Beim Kochen von inakt. α-Diazo-n-capronsäure-äthylester (Syst. Nr. 281) mit 10%iger Essigsäure und nachfolgendem Verseifen mit Kalilauge, neben Penten-(1)-carbonsäure-(1)(?) (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2262, 2271). — Krystalle (aus Petroläther oder aus Äther und Alkohol). Riecht beißend und schmeckt zusammenziehend (SCH., P., F.). F: 61—62° (SCH., P., F.); 60—62° (MA., Mitarb.). — Läßt sich über das Cinchonidinsalz in die opt. Antipoden spalten (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 363; L., H., *J. biol. Chem.* **79**, 480). Wird durch Permanganat zu n-Valeraldehyd oxydiert (SCH., P., F.). — $Cu(C_6H_{11}O_3)_2$. Zersetzt sich bei 270° (MA., No.).

α-Mercapto-n-capronsäure $C_6H_{12}O_2S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei etwa 20-stdg. Kochen von 5-Butyl-pseudothiohydantoin $\begin{matrix} & OC\text{—}NH \\ CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HC\cdot S\cdot C{:}NH \end{matrix}$ (Syst. Nr. 4298) mit alkoh. Bariumhydroxyd-Lösung (NICOLET, BATE, *Am. Soc.* **49**, 2065). — Krystalle (aus Alkohol). Kp: 234°. — $Ba(C_6H_{11}O_2S)_2$. F: 192°. Leicht löslich in Wasser. — Wird durch Bariumpermanganat in Wasser zu α-Sulfo-n-capronsäure oxydiert.

2. ***2-Oxy-pentan-carbonsäure-(1), β-Oxy-n-capronsäure, β-Propyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 333). *B.* Zur Bildung nach FITTIG, BAKER (*A.* **283** [1894], 117) beim Kochen von fester Δ^α-Dihydrosorbinsäure oder von Δ^β-Dihydrosorbinsäure mit 30%iger Kalilauge vgl. GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 235; ECCOTT, L., *Soc.* **1929**, 2159.

3. ***4-Oxy-pentan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ (H 334). *B.* Das Silbersalz entsteht beim Kochen von δ-Oxy-n-capronaldehyd mit Silberoxyd und Wasser (HELFERICH, MALKOMES, *B.* **55**, 707).

4. ***5-Oxy-pentan-carbonsäure-(1), ε-Oxy-n-capronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* ε-Oxy-n-capronsäure entsteht neben ihrem Lacton (Syst. Nr. 2459) beim Erhitzen von ε-Brom-n-capronsäure mit Silberoxyd in Wasser und Ansäuern des Reaktionsprodukts (MARVEL, Mitarb., *Am. Soc.* **46**, 2841). Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Lactons mit Natronlauge (M., BIRKHIMER, *Am. Soc.* **51**, 261). — $NaC_6H_{11}O_3$. Schicksal im Organismus des phlorrhizindiabetischen Hundes nach subcutaner Injektion: CORLEY, MARVEL, *J. biol. Chem.* **82**, 80.

5. ***2-Oxy-pentan-carbonsäure-(2), α-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure, C-Methyl-C-propyl-glykolsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (E I 124). *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit auf Methyl-propyl-acetyl-carbinol (HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 414). — Kp_{10}: 127—128°.

α-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure-methylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 65—66° (HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 414).

α-Oxy-α-methyl-n-valeriansäure-äthylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_9: 68° (HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 414).

α-Oxy-α-methyl-n-valeronitril, Methylpropylketon-cyanhydrin $C_6H_{11}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ (H 334). Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 + HCN \rightleftharpoons C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$ in 96%igem Alkohol bei 20°: LAPWORTH, MANSKE, *Soc.* **1928**, 2548. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd α-Propyl-acrylsäurenitril und 2 stereoisomere α-Methyl-β-äthyl-acrylsäure-nitrile (VERMEULEN, ADRIAENS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **38**, 302; *C.* **1930** I, 3545; vgl. MACQ, *C.* **1927** I, 880). Reagiert mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Methylpropylphenylcarbinol und Benzol (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 709; *C.* **1926** I, 3147).

6. ***3-Oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-γ-methyl-n-valeriansäure, γ-Oxy-isobutylessigsäure, γ-Oxy-isocapronsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 335; E I 124). *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht bei der Einw. von 2 Mol Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol Lävulinsäure in Äther (PORTER, *Am. Soc.* **45**, 1086).

7. ***2-Oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), β-Oxy-γ-methyl-n-valeriansäure, β-Oxy-isobutylessigsäure, β-Oxy-isocapronsäure, β-Isopropylhydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 335). *B.* Durch Behandlung von β-Chlor-isocapronsäure mit feuchtem Silberoxyd in Alkohol (PACE, *G.* **59**, 583). — F: 127°.

β-Äthoxy-isobutylessigsäure-äthylester, β-Äthoxy-isocapronsäure-äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 n-Natriumäthylat-Lösung auf 3-Methyl-buten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester bei 25° und nachfolgendem Ansäuern (LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2503, 2509). — Farbloses Öl. Kp_8: 79°. D_4^{17}: 0,9166. n_D^{17}: 1,4197.

8. ***1-Oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), α-Oxy-γ-methyl-n-valeriansäure, α-Oxy-isobutylessigsäure, α-Oxy-isocapronsäure, C-Isobutyl-glykolsäure, Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration der optisch-aktiven Formen vgl. a. LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **65** [1932], 787.

a) ***Rechtsdrehende Leucinsäure, d-Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (E I 124). *B.* Entsteht aus l-Leucin durch Einw. von Proteus vulgaris in Gegenwart von Glycerin und Aluminiumphosphat (ARAI, *Bio. Z.* **122**, 254). — Nadeln (aus Benzol). F: 74°. $[\alpha]_D^{12,5}$: +10,7° (Wasser; c = 5).

b) ***Linksdrehende Leucinsäure, l-Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 336; E I 124). *B.* Beim Erhitzen von linksdrehender α-Brom-isocapronsäure mit Natriumcarbonat-Lösung im Dampfbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 364). Aus l-Leucin durch Einw. von Bacillus subtilis in Gegenwart von Glycerin und Aluminiumphosphat (ARAI, *Bio. Z.* **122**, 255). Bei der Vergärung von Maisstärke durch Bacillus granulobacter pectinovorum (SCHMIDT, PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **61**, 164, 171; SPEAKMAN, *J. biol. Chem.* **70**, 139). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Rhombisch (WINCHELL bei SCH., P., F.). F: 75—77° (SCH., P., F.), 77° (ARAI). $[\alpha]_D^{20}$: −9,23° (Alkohol; p = ca. 4,5) (SCH., P., F.); $[\alpha]_D^{12}$: −10,3° (Wasser; c = 12) (ARAI). — l-Leucinsäure liefert bei der Oxydation in saurer Lösung mit Permanganat in der Siedehitze Isovaleraldehyd (SCH., P., F.). — Ammoniumsalz. Krystalle (KODAMA, *Chem. Abstr.* **1920**, 1317). — Saures Natriumsalz $NaC_6H_{11}O_3 + C_6H_{12}O_3 + 2H_2O$. $[\alpha]_{\text{weißes Licht}}^{20}$: −28° (Ko.). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: −2,8° (Wasser; c = 7) (LE., Mo., MI.). — Kaliumsalz. F: 72°; $[\alpha]_D$: −21,6° (Ko.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2C_6H_{12}O_3 + xH_2O$. Nadeln (Ko.). — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Nadeln (SCH., P., F.). — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (LE., Mo., MI.). — $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + 1,5H_2O$. Schuppen oder Flocken (aus Wasser). Gibt bei 105° das gesamte Krystallwasser ab (SCH., P., F.). Unlöslich in Chloroform, Aceton, Äther, Glycerin, Xylol, Isoamylalkohol, Essigester und Methanol, schwer in verd. Alkohol; 555 Tle. Wasser lösen bei 20° 1 Tl. Salz.

l-Leucinsäure-methylester $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{18-20}: 80—82° (KODAMA, *J. Tokyo chem. Soc.* **41**, 970; *Chem. Abstr.* **1921**, 1512; *J. Biochem. Tokyo* **1**, 215; *C.* **1924** I, 1137).

Acetyl-l-leucinsäure-methylester $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus l-Leucinsäure-methylester und Acetanhydrid (KODAMA, *J. Tokyo chem. Soc.* **41**, 970; *Chem. Abstr.* **1921**, 1512; *C.* **1922** I, 1377; *J. Biochem. Tokyo* **1**, 215; *C.* **1924** I, 1173). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{21}: 99—100°. D: 1,0048. $[\alpha]_D^{21}$: −38,13°.

l-Leucinsäure-äthylester $C_8H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 124). *B.* Aus l-Leucinsäure beim Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure (KODAMA, *J. Tokyo chem. Soc.* **41**, 968; *Chem. Abstr.* **1921**, 1512; *J. Biochem. Tokyo* **1**, 214; *C.* **1924** I, 1173). —

Kp_{18-20}: 87—89,5°. Riecht angenehm. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid linksdrehendes α.α-Dimethyl-α'-isobutyl-äthylenglykol, mit Äthylmagnesiumbromid linksdrehendes α.α-Diäthyl-α'-isobutyl-äthylenglykol (KANAO-YAGUCHI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 71, 364, **365**; *C.* **1928** II, 52).

Acetyl-l-leucinsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Leucinsäure-äthylester und Acetylchlorid im Sandbad (KODAMA, *J. Tokyo chem. Soc.* **41**, 968; *Chem. Abstr.* **1921**, 1512; *C.* **1922** I, 1377; *J. Biochem. Tokyo* **1**, 215; *C.* **1924** I, 1173). — Bewegliches, angenehm riechendes Öl. Kp_{20}: 120—121°. $[\alpha]^{21}_{\text{weißes Licht}}$: —29,4° (alkoh. Lösung).

Isovaleryl-l-leucinsäure-äthylester $C_{13}H_{24}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von l-Leucinsäure-äthylester mit Isovalerylchlorid (KODAMA, *J. Tokyo chem. Soc.* **41**, 971, 972; *Chem. Abstr.* **1921**, 1512; *C.* **1922** I, 1377; *J. Biochem. Tokyo* **1**, 216; *C.* **1924** I, 1173). — Bewegliches, schwach pfefferminzartig riechendes Öl. Kp_{10}: 125—128°.

[l-α-Chlor-isocaproyl]-l-leucinsäure-äthylester $C_{14}H_{25}O_4Cl$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Leucinsäure-äthylester und l-α-Chlor-isocaproylchlorid (KODAMA, *J. Tokyo chem. Soc.* **41**, 972; *Chem. Abstr.* **1921**, 1512; *J. Biochem. Tokyo* **1**, 216; *C.* **1924** I, 1173). — Kp_{10}: 152—153°.

c) ***Aktive Leucinsäurederivate von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

α-Mercapto-isobutylessigsäure, Thioleucinsäure $C_6H_{12}O_2S$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$.

α) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Säure durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes aus Aceton (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 356). — Kp_{15}: 127—128°. $[\alpha]^{20}_D$: +19,4° (Äther; c = 10), +15,1° (40%iger Alkohol; c = 5). — Bei der Oxydation des Bariumsalzes mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat erhält man linksdrehende α-Sulfo-isocapronsäure. — Mononatriumsalz. $[\alpha]^{20}_D$: —0,9° (Wasser; c = 14). — Dinatriumsalz. $[\alpha]^{20}_D$: —11,7° (Wasser; c = 7).

β) Linksdrehende Form. *B.* Bei Einw. von Kaliumhydrosulfid-Lösung auf rechtsdrehende α-Brom-isocapronsäure zuerst bei 0°, zum Schluß auf dem Wasserbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 356). — Kp_{15}: 126—126,5°. $[\alpha]^{20}_D$: —15,6° (Äther; c = 3).

d) ***Inakt. Leucinsäure, dl-Leucinsäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 336; E I 124). Schmeckt süßer als l-Leucinsäure (KODAMA, *Chem. Abstr.* **1920**, 1317). — Wird durch Kaliumferricyanid und Eisenchlorid zu Isovaleriansäure oxydiert (YOSHIKI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 130; *C.* **1928** I, 899). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen bei 25°: KODAMA, *Chem. Abstr.* **1920**, 1317.

Inakt. α-Oxy-isobutylessigsäure-äthylester, dl-Leucinsäure-äthylester $C_8H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 336; E I 124). *B.* Aus der Disulfitverbindung des Isovaleraldehyds über das Cyanhydrin wie α-Oxy-isovaleriansäure-äthylester (S. 229) (NICOLLE, *Bl.* [4] **39**, 59). — Kp: 180—185°. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid inakt. 2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.3); analog verläuft die Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid und mit Propylmagnesiumbromid.

Inakt. α-Oxy-isobutylessigsäure-amid, dl-Leucinsäure-amid $C_6H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Ester beim Behandeln mit konz. Ammoniak (NICOLLE, *Bl.* [4] **39**, 60). — Krystalle (aus Benzin). F: 51—52°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther.

Inakt. α-Oxy-isobutylessigsäure-nitril, dl-Leucinsäure-nitril, Isovaleraldehyd-cyanhydrin $C_6H_{11}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$ (H 336). Liefert bei Einw. auf Benzylcyanid in Natriummethylat-Lösung α-Isobutyl-α'-phenyl-bernsteinsäure-dinitril (Syst. Nr. 983) (UPSON, THOMPSON, *Am. Soc.* **44**, 182).

Inakt. α-Mercapto-isobutylessigsäure, Thio-dl-leucinsäure $C_6H_{12}O_2S$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von dl-α-Brom-isocapronsäure mit Kaliumhydrosulfid-Lösung auf dem Dampfbad (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 356). — Läßt sich über das Chininsalz in die opt. Antipoden spalten.

9. ***2-Oxy-2-methyl-butan-carbonsäure-(1), β-Oxy-β-methyl-n-valeriansäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 337). *B.* Der Äthylester entsteht aus Methyläthylketon und Bromessigsäure in siedendem Benzol in Gegenwart von Magnesium und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 620). — Liefert mit Essigsäureanhydrid, mit 12%iger Schwefelsäure oder mit wasserfreier Ameisensäure 2-Methyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), im letzten Fall neben bedeutenden Mengen von β-Methyl-β-äthyl-acrylsäure (K., L., *Soc.* **127**, 619, 623; ABBOTT, K., SATCHELL, *Soc.* **1928**, 2522 Anm.).

Äthylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. oben bei der Säure. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder Phosphoroxychlorid auf 160—180° den Äthylester der 2-Methyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 620, 623; ABBOTT, KON, SATCHELL, *Soc.* **1928**, 2522 Anm.).

10. ***4-Oxy-2-methyl-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-β-methyl-n-valeriansäure*** $C_6H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht bei der Reduktion von β-Methyl-glutarsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2475) mit Natrium in siedendem Alkohol, Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser und Ansäuern nach Abdestillieren des Alkohols (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 899, 902). — $AgC_6H_{11}O_3$.

11. ***2-Oxymethyl-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-β-äthyl-buttersäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 337; hier irrtümlich als γ-[Oxymethyl]-butan-α-carbonsäure bezeichnet, statt β-[Oxymethyl]-·····). *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der β-Äthyl-glutarsäure mit Jod und Sand auf 100° bis 150° (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 899, 901).

12. ***2-Oxy-pentan-carbonsäure-(3), β-Oxy-α-äthyl-buttersäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (H 337). *B.* Durch Reduktion von α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester mit Natriumamalgam in schwach alkalisch gehaltener Lösung (SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 263). — Zähe Flüssigkeit, die in fester Kohlensäure erstarrt. $Kp_{0,8}$: 123°.

13. ***3-Oxy-pentan-carbonsäure-(3), α-Oxy-α-äthyl-buttersäure, α-Oxy-diäthylessigsäure, C.C-Diäthyl-glykolsäure*** $C_6H_{12}O_3 = (CH_3\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$ (H 338; E I 124). *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von N.N'-Bis-[α-oxy-diäthylacetyl]-harnstoff mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad, neben C.C-Diäthyl-glykolsäure-amid (NEWBERY, *Soc.* **127**, 306). — Nadeln (aus Benzin). F: 80°.

Amid $C_6H_{13}O_2N = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 339). *B.* Durch 48-stdg. Erhitzen von N.N'-Bis-[α-oxy-diäthylacetyl]-harnstoff mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad, neben C.C-Diäthyl-glykolsäure (NEWBERY, *Soc.* **127**, 306). — Platten (aus Äther). F: 88°.

N.N'-Bis-[α-oxy-α-äthyl-butyryl]-harnstoff, N.N'-Bis-[α-oxy-diäthylacetyl]-harnstoff $C_{13}H_{24}O_5N_2 = [(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot NH]_2CO$ (H 339). *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von Diäthylbromacetyl-harnstoff mit siedender verdünnter Natronlauge (NEWBERY, *Soc.* **127**, 299, 301, 306; vgl. dazu ROSENMUND, HERRMANN, *C.* **1912** I, 1793). — F: 29°; Kp: 283—286° (N.). — Liefert bei 48-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad C.C-Diäthyl-glykolsäure und ihr Amid; bei 3-stdg. Erhitzen unter sonst gleichen Bedingungen wurde nur das Amid erhalten (N.). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Äthyljodid N.N'-Bis-[α-äthoxy-diäthylacetyl]-harnstoff (N.).

α-Äthoxy-α-äthyl-butyramid, α-Äthoxy-diäthylessigsäure-amid $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 12-stdg. Einw. von alkoh. Kalilauge auf N.N'-Bis-[α-äthoxy-diäthylacetyl]-harnstoff auf dem Wasserbad (NEWBERY, *Soc.* **127**, 307). — F: 36°. Kp_{11}: 141—144°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther. — Beständig gegen Alkali.

N.N'-Bis-[α-äthoxy-α-äthyl-butyryl]-harnstoff, N.N'-Bis-[α-äthoxy-diäthylacetyl]-harnstoff $C_{17}H_{32}O_5N_2 = [(C_2H_5)_2C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes des N.N'-Bis-[α-oxy-diäthylacetyl]-harnstoffs mit Äthyljodid (NEWBERY, *Soc.* **127**, 306). — Ähnlich wie Knoblauch riechendes Öl. Kp: 240°. — Liefert bei 12-stdg. Einw. von alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad α-Äthoxy-diäthylacetamid.

α-Oxy-α-äthyl-butyronitril, α-Oxy-diäthylessigsäure-nitril, Diäthylketon-cyanhydrin, Propioncyanhydrin $C_6H_{11}ON = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CN$ (H 339). Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad niedrigersiedendes und geringe Mengen höhersiedendes α-Äthyl-crotonsäure-nitril (MACQ, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 766; *C.* **1927** I, 880).

14. ***3-Oxy-2-methyl-butan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure, α.α.β-Trimethyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (H 340). *B.* Zur Darstellung durch Reduktion von α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester mit Natriumamalgam nach WOGRINZ (*M.* **24** [1903], 248) vgl. SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 262; ANSCHÜTZ, QUITMANN, *A.* **462**, 98. Entsteht ferner bei der Einw. von Alkalilauge auf [β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure]-estolid (S., *J. pr.* [2] **106**, 263). — Farblose, sehr zähe Flüssigkeit, die bei längerem Aufbewahren zu Nadeln erstarrt (S.). F: 34° (S.), 30,5° (A., QU.). Kp_{12-13}: 143° (A., QU.); $Kp_{0,02}$: 108—110° (S.). — Liefert mit flüssigem Bromwasserstoff im Rohr bei Zimmertemperatur β-Brom-α.α-dimethyl-buttersäure (S., *J. pr.* [2] **106**, 258).

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-buttersäure $C_8H_{14}O_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (H 340). Kp_{12-13}: 158° (ANSCHÜTZ, QUITMANN, *A.* **462**, 99).

[β-Oxy-α.α-dimethyl-butyryl]-[β-oxy-α.α-dimethyl-buttersäure], [β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure]-estolid $C_{12}H_{22}O_5$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Destillation von β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure im Hochvakuum (SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 257, 263). — Äußerst zähe gelbliche Flüssigkeit; erstarrt nicht in Eis-Kochsalz-Mischung. Kp_{15}: 200—203°. Löslich in Aceton, unlöslich in heißem Wasser; die Lösung in Benzol ist anscheinend kolloidal. — Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt. Wird durch Alkali leicht in β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure zurückverwandelt.

β-Acetoxy-α.α-dimethyl-butyrylchlorid $C_8H_{13}O_3Cl$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus β-Acetoxy-α.α-dimethyl-buttersäure bei Einw. von Thionylchlorid (ANSCHÜTZ, QUITMANN, *A.* **462**, 99). — Gelbliches Öl. Kp: 101°. — Liefert beim Kochen mit Natriumcyanessigsäuremethylester in Äther [β-Acetoxy-α.α-dimethyl-butyryl]-cyanessigsäure-methylester. Bei Einw. von Natriummalonsäure-dimethylester entsteht 4.6-Dioxo-2.3.3-trimethyl-2.3.5.6-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(5)-methylester $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CO-CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO\end{matrix}$

15. ***3-Oxy-2.2-dimethyl-propan-carbonsäure-(1). γ-Oxy-β.β-dimethyl-buttersäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der β.β-Dimethyl-glutarsäure mit Jod und Sand auf 100—150° (WINDAUS, KLÄNHARDT, *B.* **54**, 585; SIRCAR, *Soc.* **1928**, 901). — $AgC_6H_{11}O_3$ (S.).

16. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-propan-carbonsäure-(1). α-Oxy-β.β.β-trimethyl-propionsäure, β.β.β-Trimethyl-milchsäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 341; E I 125). *B.* Durch Hydrieren von Trimethylbrenztraubensäure in 21—22%iger wäßriger oder methylalkoholischer Methylamin-Lösung in Gegenwart von Palladiumschwarz bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 307).

17. ***3-Oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(2). β-Oxy-α.β-dimethyl-buttersäure, α.β.β-Trimethyl-hydracrylsäure*** $C_6H_{12}O_3$ = $HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_8H_{16}O_3$ = $HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 342). Kp_{28}: 99° (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2614). — Läßt sich mit Phosphorpentachlorid in Trimethylacrylsäure überführen.

[M. ILBERG]

7. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_3$.

1. ***1-Oxy-hexan-carbonsäure-(1). α-Oxy-önanthsäure, C-Pentyl-glykolsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 342). *B.* Bei der Oxydation von α-Diäthylamino-önanthol mit Silbernitrat in ammoniakalischer Sodalösung, neben n-Capronsäure (KIRRMANN, *C. r.* **186**, 701; *A. ch.* [10] **11**, 237, 275). — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2 + 0,5H_2O$. Krystalle.

Glycerin-tris-[α-oxy-önanthat], Tris-[α-oxy-önanthin], α-Oxy-heptylin $C_{24}H_{44}O_9$ = $\{CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O\}_3C_3H_5$. *B.* Aus α-Oxy-önanthsäure und Glycerin in Gegenwart von Twitchells Reagens bei 100° (OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 342; *C.* **1926** II, 2451; *Bio. Z.* **177**, 164). — Zum Nährwert für Ratten vgl. O.

2. ***6-Oxy-hexan-carbonsäure-(1). ζ-Oxy-önanthsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $HO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ (H 343). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Aleuritinsäure (S. 272) mit alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte (NAGEL, *B.* **60**, 609). — Sirup. — Gibt bei weiterer Oxydation mit Permanganat in heißer Soda-Lösung Pimelinsäure. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Amorph, sehr hygroskopisch.

3. ***4-Oxy-4-methyl-pentan-carbonsäure-(1). δ-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure, δ-Oxy-isoamylessigsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz entsteht durch Einw. von Kalkwasser auf δ.δ-Dimethyl-δ-valerolacton (FRANKE, LIEBEN, *M.* **43**, 235). — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$.

4. ***2-Oxy-4-methyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Oxy-δ-methyl-n-capronsäure, β-Oxy-isoamylessigsäure, β-Isobutyl-hydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 344). *B.* In geringer Menge bei 2—3-tägiger Einw. von Isovaleraldehyd auf Malonsäure in Pyridin, neben anderen Produkten (v. AUWERS, *A.* **432**, 50, 79). — $AgC_7H_{13}O_3$. — Bariumsalz. Unlöslich in siedendem absol. Alkohol.

5. ***2-Oxy-2-äthyl-butan-carbonsäure-(1). β-Oxy-β-äthyl-n-valeriansäure, β-Oxy-β.β-diäthyl-propionsäure, β.β-Diäthyl-hydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3$ = $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 346). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid β.β-Diäthyl-acrylsäure (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 620, 622). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht nicht β.β-Diäthyl-acrylsäure, sondern 2-Äthyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (K., L., *Soc.* **127**, 618; FARROW, KON, *Soc.* **1926**, 2138; vgl. FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* **42** [1909], 4712).

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylketon und Bromessigsäureäthylester bei Gegenwart von Magnesiumpulver in Benzol (KON, LINSTEAD, *Soc.* **127**, 620). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 160—180° den Äthylester der 2-Äthyl-buten-(2)-carbonsäure-(1).

6. ***4-Oxy-2-äthyl-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-β-äthyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht bei der Reduktion von β-Äthyl-glutarsäure-anhydrid mit Natrium in siedendem Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 902, 903). — $AgC_7H_{13}O_3$.

7. ***3-Oxy-3-methyl-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.β-dimethyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der alkal. Hydrolyse des Äthylesters (ABBOTT, KON, SATCHELL, *Soc.* **1928**, 2519). — Flüssig. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid α.β-Dimethyl-β-äthyl-acrylsäure.

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Methyläthylketon mit α-Brom-propionsäureäthylester in Gegenwart von Zink (ABBOTT, KON, SATCHELL, *Soc.* **1928**, 2519). — Kp_{13}: 89—90°. $D_4^{19,5}$: 0,9646. $n_D^{19,5}$: 1,4319. — Liefert bei der Einw. von Phosphoroxychlorid in Benzol 3-Methyl-penten-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester.

8. ***4-Oxy-2.2-dimethyl-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-β.β-dimethyl-n-valeriansäure*** $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Zur Bildung des Lactons (H **17**, 241) vgl. SIRCAR, *Soc.* **1928**, 902, 903. — $AgC_7H_{13}O_3$.

9. ***β-Methyl-β-oxymethyl-n-valeriansäure, γ-Oxy-β-methyl-β-äthyl-buttersäure*** $C_7H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure mit Jod (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 900, 901). — $AgC_7H_{13}O_3$.

10. ***3-Oxy-2.3-dimethyl-butan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.α.β-trimethyl-buttersäure, β-Oxy-β.β-dimethyl-pivalinsäure, α.α.β.β-Tetramethyl-hydracrylsäure*** $C_7H_{14}O_3 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{18}O_3 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 348). Liefert mit Propylmagnesiumchlorid in Äther α.α.β.β-Tetramethyl-α'.α'-dipropyl-trimethylenglykol (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 408).

11. ***2-Oxy-3.3-dimethyl-butan-carbonsäure-(2), α-Oxy-α.β.β-trimethyl-buttersäure, α.β.β.β-Tetramethyl-milchsäure*** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_3C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (E I 127). *B.* Bei der Oxydation von Methyl-tert.-butyl-acetyl-carbinol mit Hypochlorit oder Hypobromit (HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 414). — F: 141°. Kp_{14}: 130°.

8. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{16}O_3$.

1. ***1-Oxy-heptan-carbonsäure-(1), α-Oxy-caprylsäure, C-n-Hexyl-glykolsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 348; E I 127). Bactericide Wirkung des Natriumsalzes: EGGERTH, *J. exp. Medicine* **50**, 301; *C.* **1929** II, 2212.

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 348). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung von Önantholcyanhydrin (H **3**, 349) und gießt den entstandenen Iminoäther auf Eis (NICOLLE, *Bl.* [4] **39**, 60). — Kp_{760}: 230—235°.

Amid $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 348). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Önantholcyanhydrin und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser (NICOLLE, *Bl.* [4] **39**, 64).

2. ***3-Oxy-heptan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-caprylsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

γ-Oxy-caprylsäure-amid $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Vgl. 5-Amino-5-oxy-2-butyl-tetrahydrofuran, E I **17**, 133.

γ-Oxy-caprylsäure-hydrazid $C_8H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. Vgl. 5-Hydrazino-5-oxy-2-butyl-tetrahydrofuran, E I **17**, 133.

3. ***5-Oxy-heptan-carbonsäure-(1), ε-Oxy-caprylsäure*** $C_8H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$.

ε-Oxy-n-caprylsäure-hydrazid $C_8H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. Vgl. α'-Hydrazino-α'-oxy-α-äthyl-hexamethylenoxyd, E I **17**, 133.

4. ***7-Oxy-heptan-carbonsäure-(1), η-Oxy-caprylsäure*** $C_8H_{16}O_3$ = $HO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Korksäuremonomethylesters mit Natrium in absol. Alkohol (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 466). — Nadeln (aus Wasser). F: 58—58,5°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

η-Acetoxy-caprylsäure $C_{10}H_{18}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von η-Oxy-caprylsäure mit Essigsäure und konz. Salzsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 466). — F: ca. 9—10°. $Kp_{1,5}$: 155—158°. D^{20}: 1,042.

η-Oxy-caprylsäure-methylester $C_9H_{18}O_3$ = $HO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 3-tägigem Aufbewahren von η-Oxy-caprylsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 466). — Flüssigkeit. Kp_8: 137—138°. D^{20}: 0,992.

5. ***4-Oxy-heptan-carbonsäure-(4), α-Oxy-α-propyl-n-valeriansäure, α-Oxy-dipropylessigsäure, C.C-Dipropyl-glykolsäure*** $C_8H_{16}O_3$ = $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$ (H 350). *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit oder -hypobromit auf Dipropyl-acetyl-carbinol (HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 413). — F: 80°.

Methylester $C_9H_{18}O_3$ = $(C_2H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{10}: 83—84° (HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 413).

α-Oxy-dipropylacetonitril, Dipropylketon-cyanhydrin, Butyroncyanhydrin $C_8H_{15}ON$ = $(C_2H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CN$ (H 351). Beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad erhält man niedrigersiedendes und wenig höhersiedendes β-Äthyl-α-propyl-acrylsäure-nitril (MACQ, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 757; *C.* **1927** I, 880). Gibt mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid Benzol, Butyron und Dipropyl-phenyl-carbinol; reagiert analog mit Benzylmagnesiumbromid (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 709; *C.* **1926** I, 3147).

6. ***3-Oxy-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3$ = $(CH_3\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

γ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure-hydrazid bzw. **5-Hydrazino-5-oxy-2.2-diäthyl-tetrahydrofuran** $C_8H_{18}O_2N_2$ = $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ bzw.
H_2C — CH_2
$(C_2H_5)_2C\cdot O\cdot C(OH)\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus γ.γ-Diäthyl-butyrolacton bei der Einw. von Hydrazinhydrat (HUAN, *C. r.* **188**, 1175). — F: 78°.

7. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), α-Oxy-β.β-dimethyl-n-capronsäure, β.β-Dimethyl-β-propyl-milchsäure*** $C_8H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Dimethyl-propyl-essigsäure bei der Oxydation von α.α-Dimethyl-α-propyl-aceton mit Natriumhypobromit (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **178**, 2097; *Bl.* [4] **39**, 434). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 68°.

8. ***2-Oxy-3.3-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Oxy-γ.γ-dimethyl-n-capronsäure*** $C_8H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 352). Die von BRAUN, KITTEL (*M* **27** [1906], 812) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist wahrscheinlich als β-Methyl-β.β-diäthyl-milchsäure (s. u.) zu formulieren (NYBERGH, *B.* **55**, 1964).

9. ***4-Oxy-4-methyl-hexan-carbonsäure-(3), β-Oxy-β-methyl-α-äthyl-n-valeriansäure, β-Oxy-α.β-diäthyl-buttersäure*** $C_8H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (E I 128). *B.* Durch Hydrolyse des Äthylesters (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1544). — Kp_{20}: 132—136°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid geringe Mengen 4-Methyl-hexen-(3)-carbonsäure-(3) (K., N., *Soc.* **1927**, 1545). Bei der Einw. von Thionylchlorid erhält man ein Gemisch der Chloride der 4-Methyl-hexen-(4)-carbonsäure-(3) und der 4-Methyl-hexen-(3)-carbonsäure-(3) und wahrscheinlich das Chlorid der Ausgangssäure (K., N., *Soc.* **1927**, 1549). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Methylzinkjodid geringe Mengen 3-Methyl-4-äthyl-hexen-(2)-on-(5) (K., N., *Soc.* **1927**, 1549).

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 128). *B.* Durch Kochen von Methyläthylketon mit α-Brom-buttersäure-äthylester und Magnesium in Benzol (KON, NARAYANAN, *Soc.* **1927**, 1544). — Kp_{18}: 106—108°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder besser bei der Destillation mit Phosphoroxychlorid 4-Methyl-hexen-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester.

10. ***1-Oxy-2-methyl-2-äthyl-butan-carbonsäure-(1), α-Oxy-β-methyl-β-äthyl-n-valeriansäure, α-Oxy-β.β-diäthyl-buttersäure, β-Methyl-β.β-diäthyl-milchsäure*** $C_8H_{16}O_3$ = $(CH_3\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der 2-Oxy-3.3-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1) (H **3**, 352) von BRAUN, KITTEL (*M.* **27** [1906], 812) zu (NYBERGH, *B.* **55**, 1964). — *B.* Bei der Oxydation von α-Methyl-α.α-diäthyl-aceton mit Natriumhypobromit-Lösung (N.). — Krystalle (aus Benzol). F: 82°.

11. ***4-Oxy-2-methyl-2-äthyl-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-β-methyl-β-äthyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3$ = HO·CH_2·CH_2·C(CH_3)(C_2H_5)·CH_2·CO_2H. *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht bei der Reduktion von β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure-anhydrid mit Natrium und siedendem Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 903). — $AgC_8H_{15}O_3$.

12. ***2-Oxymethyl-2-äthyl-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-β.β-diäthyl-buttersäure*** $C_8H_{16}O_3$ = (CH_3·CH_2)$_2$C(CH_2·OH)·CH_2·CO_2H. *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes der β.β-Diäthyl-glutarsäure mit Jod (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 901). — $AgC_8H_{15}O_3$.

13. ***2-Oxy-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(3), β-Oxy-α.α-diäthyl-buttersäure, β-Oxy-triäthylessigsäure*** $C_8H_{16}O_3$ = CH_3·CH(OH)·C(CH_2·CH_3)$_2$·CO_2H (H 352). Konnte durch Reduktion von α.α-Diäthyl-acetessigester nach SCHNAPP (*A.* **201** [1880], 65) nicht erhalten werden (SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 257).

14. ***3-Oxy-2.3-dimethyl-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.α.β-trimethyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{16}O_3$ = CH_3·CH_2·C(CH_3)(OH)·C(CH_3)$_2$·CO_2H.

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3$ = CH_3·CH_2·C(CH_3)(OH)·C(CH_3)$_2$·CO_2·C_2H_5. *B.* Durch Kochen einer Mischung von trocknem Methyläthylketon, α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Zinkspänen in Benzol bei Gegenwart von Jod (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2615). — Schwach ätherisch riechendes Öl. Kp_{11}: 92°. — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd in Benzol 2.3-Dimethyl-penten-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester.

15. ***2-Oxy-2.3.3-trimethyl-butan-carbonsäure-(1), β-Oxy-β.γ.γ-trimethyl-n-valeriansäure, β-Oxy-β-tert.-butyl-buttersäure*** $C_8H_{16}O_3$ = (CH_3)$_3$C·C(CH_3)(OH)·CH_2·CO_2H (H 353). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 402). — F: 77°. — Liefert bei der Destillation β-tert.-Butyl-γ-butyrolacton.

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3$ = (CH_3)$_3$C·C(CH_3)(OH)·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Pinakolin und Bromessigsäure-äthylester in Äther in Gegenwart von Magnesium und einer Spur Jod auf dem Wasserbad (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 400). — Kp_{10}: 96—99°. — Liefert bei der Einw. von siedender wasserfreier Ameisensäure, von Phosphorpentoxyd in Benzol oder von Zinkchlorid und siedendem Eisessig β-tert.-Butyl-γ-butyrolacton.

16. ***3-Oxy-2.4-dimethyl-pentan-carbonsäure-(3), α-Oxy-diisopropyl-essigsäure, C.C-Diisopropyl-glykolsäure*** $C_8H_{16}O_3$ = (CH_3)$_2$CH·C(OH)(CO_2H)·CH(CH_3)$_2$ (H 354). *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Kalium in Äther auf Isobuttersäureäthylester, Einleiten von Sauerstoff in das Reaktionsgemisch und Zersetzung mit Wasser (SCHEIBLER, EMDEN, *A.* **434**, 284). — Krystalle (aus Wasser). F: 111—112°.

α-Oxy-diisopropylacetonitril, Diisopropylketon-cyanhydrin, Isobutyron-cyanhydrin $C_8H_{15}ON$ = (CH_3)$_2$CH·C(OH)(CN)·CH(CH_3)$_2$. *B.* Aus Diisopropylketon und wasserfreier Blausäure (MACQ, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 770; *C.* **1927** I, 880). — Campherartig riechende Krystalle (aus Äther oder Petroläther). Rhombisch (M.). F: 59°; Kp_{18}: 111° (M.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (M.). — Wird durch Phosphorpentoxyd in Diisopropylketon und Blausäure gespalten (M.). Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid β.β-Dimethyl-α-isopropyl-acrylsäure-nitril (M.). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid Äthyldiisopropylcarbinol, mit Isopropylmagnesiumbromid Diisopropylketon und Diisopropylcarbinol (STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 380; *C.* **1927** I, 715).

9. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{18}O_3$.

1. ***2-Oxy-octan-carbonsäure-(1), β-Oxy-pelargonsäure, β-n-Hexyl-hydracrylsäure*** $C_9H_{18}O_3$ = CH_3·[CH_2]$_5$·CH(OH)·CH_2·CO_2H (H 354; E I 128). *B.* Aus Önanthoylessigsäure-äthylester durch Reduktion mit Natriumamalgam und nachfolgende Verseifung (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 504, S. 7; *C.* **1927** I, 1817).

2. ***3-Oxy-octan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CH(OH)·CH_2·CH_2·CO_2H.

γ-Oxy-pelargonsäure-hydrazid $C_9H_{20}O_2N_2$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CH(OH)·CH_2·CH_2·CO·NH·NH_2. Vgl. 5-Hydrazino-5-oxy-2-n-amyl-tetrahydrofuran (E I **17**, 135).

3. ***8-Oxy-octan-carbonsäure-(1), ϑ-Oxy-pelargonsäure, ω-Oxy-pelargonsäure*** $C_9H_{18}O_3$ = HO·[CH_2]$_8$·CO_2H. *B.* Aus ω-Oxy-nonylaldehyd bei der Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat in wäßrig-alkoholischer Lösung (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 906). Aus dem Kaliumsalz des Azelainsäuremonomethylesters beim Erwärmen mit Natrium in absol. Alkohol auf dem Wasserbad; man reinigt über die ω-Acetoxy-pelargonsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 467). Neben überwiegenden Mengen Nonandiol-(1.9) bei

der Reduktion von Azelainsäuredimethylester mit Natrium in absol. Alkohol (CH., H.). Beim Verseifen von ω-Acetoxy-pelargonsäure (TOYAMA, *Ch. Umschau Fette* **31**, 15; *C.* **1924** I, 1216) oder von ω-Oxy-pelargonsäure-methylester mit 10%iger Kalilauge (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 628). — Blättchen (aus Wasser), Krystalle (aus Essigester). F: 51—51,5° (CH., H.), 53—54° (korr.) (L., A.). Löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Benzol, sehr schwer in Petroläther (CH., H.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Azelainaldehydsäure und Azelainsäure (K.). Beim Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbad oder auf 150° erhält man [ω-Oxy-pelargonoyl]-[ω-oxy-pelargonsäure] (CH., H., *Helv.* **12**, 472, 473; vgl. L., A.).

Polymeres Estolid aus ω-Oxy-pelargonsäure (?) $(C_9H_{16}O_2)_x$. Zur ebullioskopischen und kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol vgl. LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 629. — *B.* Beim Erhitzen der monomeren Säure unter 3 mm Druck auf 220—230° (L., A., *Am. Soc.* **51**, 629; vgl. dagegen CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 472 Anm. 2). — Flockiges Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 64—66° (L., A.). Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Essigester, Petroläther, Aceton und Alkohol (L., A.). Unlöslich in kalter Kalilauge; wird durch heiße Kalilauge gespalten (L., A.).

ω-Acetoxy-pelargonsäure $C_{11}H_{20}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Nonandiol-(1.9)-monoacetat mit Chromsäure in Eisessig (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 471). Durch Erhitzen von ω-Brom-pelargonsäure mit Kaliumacetat erst in Eisessig, dann ohne Lösungsmittel bis auf ca. 200° (CH., H., *Helv.* **12**, 470). Bei der Oxydation von Oleylacetat mit Kaliumpermanganat in Eisessig, neben Pelargonsäure (TOYAMA, *Ch. Umschau Fette* **31**, 15; *C.* **1924** I, 1216). — Flüssigkeit. F: ca. + 1° (CH., H.). Kp_{15}: 200—206° (T.); Kp_{10}: 192—193° (CH., H.). D^{20}: 1,025 (CH., H.); D_4^{15}: 1,0265 (T.). n_D^{15}: 1,4479; n_D^{20}: 1,4460 (T.). — Liefert beim Erhitzen auf 200—210° in Gegenwart von wenig Kaliumacetat [ω-Acetoxy-pelargonoyl]-[ω-oxy-pelargonsäure] (s. u.) und andere Produkte (CH., H., *Helv.* **12**, 472).

ω-Oxy-pelargonsäure-methylester $C_{10}H_{20}O_3$ = $HO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von ω-Oxy-pelargonsäure mit Methanol in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure in der Kälte (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 471). Bei der Hydrierung von ω-Oxo-pelargonsäure-methylester in Alkohol bei Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat-Lösung unter 2,5—3 Atm. Druck (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 627). — Kp_3: 137—139° (L., A.); Kp_{13}: 147—150° (CH., H.). D^{20}: 0,9588; n_D: 1,4438 (L., A.). — Carbanilsäureester (Phenylurethan). F: 53—54° (korr.) (L., A.).

ω-Acetoxy-pelargonsäure-[ω-acetoxy-n-nonylester] $C_{22}H_{40}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Brom-pelargonsäure-[ω-brom-n-nonylester] mit Kaliumacetat auf ca. 200° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 470). — Flüssigkeit. Kp_1: 222—223°. D^{20}: 0,988.

[ω-Oxy-pelargonoyl]-[ω-oxy-pelargonsäure], ω-Oxy-pelargonsäure-estolid $C_{18}H_{34}O_5$ = $HO\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Oxy-pelargonsäure im Vakuum auf dem Wasserbad oder auf 150° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 472, 473). Aus der nachfolgenden Verbindung beim Aufbewahren einer schwach alkalischen Lösung des Natriumsalzes (CH., H.). — Krystalle (aus Benzol + wenig Petroläther). F: 60—61°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 200° Tris-[ω-oxy-pelargonoyl]-[ω-oxy-pelargonsäure].

[ω-Acetoxy-pelargonoyl]-[ω-oxy-pelargonsäure] $C_{20}H_{36}O_6$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Neben ω-Acetoxy-pelargonsäure beim Erhitzen von ω-Brom-pelargonsäure mit Kaliumacetat, erst in Eisessig, dann ohne Lösungsmittel bis auf 200° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 470; 471). Beim Erhitzen von ω-Acetoxy-pelargonsäure auf 200—210° in Gegenwart von wenig Kaliumacetat (CH., H., *Helv.* **12**, 472). — Amorphes Pulver (aus Petroläther). F: 40°. Kp_2: 250—260°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Petroläther. Löslich in Soda-Lösung. — Gibt bei der Verseifung ω-Oxy-pelargonsäure.

Tris-[ω-oxy-pelargonoyl]-[ω-oxy-pelargonsäure], doppeltes Estolid der ω-Oxy-pelargonsäure $C_{36}H_{66}O_9$ = $HO\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Oxy-pelargonsäure-estolid im Vakuum auf 200° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 473). — Pulver (aus Alkohol). F: 71—72°. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Natriumsalz. Unlöslich in warmem Wasser.

4. ***2-Oxy-2-propyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Oxy-β-propyl-n-capronsäure, β.β-Dipropyl-hydracrylsäure*** $C_9H_{18}O_3$ = $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 355). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (KON, MAY, *Soc.* **1927**, 1552). — Dickes Öl. Läßt sich selbst bei 2 mm Druck nicht destillieren. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder bei der Behandlung der Lösung in Äther mit Phosphortrichlorid 2-Propyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) und wenig β.β-Dipropyl-acrylsäure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht β.β-Dipropyl-acrylsäure.

Äthylester $C_{11}H_{22}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dipropylketon und Bromessigester beim Behandeln mit Magnesium in Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure (KON, MAY, *Soc.* **1927**, 1552; LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1713; SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 395). — Kp_{85}: 160—165° (S.); Kp_{15}: 139° (K., M.). — Liefert beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure β.β-Dipropyl-acrylsäure-äthylester (L., S.; S.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentoxyd unter vermindertem Druck entsteht 2-Propyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (K., M.).

5. ***1-Oxy-6-methyl-heptan-carbonsäure-(3), δ-Methyl-α-[β-oxy-äthyl]-n-capronsäure, γ-Oxy-α-isoamyl-buttersäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von α-[β-Acetoxy-äthyl]-α-isoamyl-acetessigsäure-äthylester mit konz. Salzsäure auf 100° (BOGERT, SLOCUM, *Am. Perfumer* **18** [1924], 626). — Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in kalter verdünnter Natronlauge.

Äthylester $C_{11}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus der Säure beim Behandeln mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (BOGERT, SLOCUM, *Am. Perfumer* **18**, 626; *C.* **1925** I, 218). — Fruchtartig riechendes Öl.

6. ***1-Oxy-2.2-dimethyl-hexan-carbonsäure-(1), α-Oxy-β.β-dimethyl-önanthsäure, β.β-Dimethyl-β-butyl-milchsäure*** $C_9H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Dimethylbutylessigsäure, wenn man 3.3-Dimethyl-octanon-(2) mit Natriumhypobromit behandelt und das Reaktionsprodukt mit konz. Natronlauge kocht (LOCQUIN, LEERS, *C. r.* **178**, 2097; LEERS, *Bl.* [4] **39**, 652). — F: 92—93°.

7. ***3-Oxy-2.5-dimethyl-hexan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.α.δ-trimethyl-n-capronsäure, α.α-Dimethyl-γ-isobutyl-hydracrylsäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit Barytwasser (COUCOULESCO, *Bulet. Soc. chim. România* **5**, 67; *C.* **1924** I, 1355). — Krystalle (aus Wasser). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; Löslichkeit in Wasser bei 16°: 1,54%. — Wird bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung völlig verbrannt. Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure und Verseifen des entstandenen Lactons der 4-Oxy-2.5-dimethyl-hexan-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2459) mit Barytwasser das Bariumsalz dieser Säure (s. u.). — $KC_9H_{17}O_3 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. — $AgC_9H_{17}O_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_9H_{17}O_3)_2$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkohol. — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2 + 8H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Alkohol. — $Zn(C_9H_{17}O_3)_2$. Prismen. — $Pb(C_9H_{17}O_3)_2$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt in siedendem Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Isovaleraldehyd durch Einw. von Zink und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (COUCOULESCO, *Bulet. Soc. chim. România* **5**, 65; *C.* **1924** I, 1354). — $Kp_{140-145}$: 173—175°.

8. ***4-Oxy-2.5-dimethyl-hexan-carbonsäure-(2), γ-Oxy-α.α.δ-trimethyl-n-capronsäure*** $C_9H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α.α-Dimethyl-γ-isobutyl-hydracrylsäure mit verd. Schwefelsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Verseifen des entstandenen Lactons (Syst. Nr. 2459) mit Barytlauge (COUCOULESCO, *Bulet. Soc. chim. România* **5**, 68; *C.* **1924** I, 1355). — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$. Amorph.

9. ***2-Oxy-2-methyl-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(3), β-Oxy-α.α-diäthyl-isovaleriansäure, β.β-Dimethyl-α.α-diäthyl-hydracrylsäure*** $C_9H_{18}O_3 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_2\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{22}O_3 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In sehr geringer Menge aus α.α-Diäthyl-acetessigester und Methylmagnesiumbromid in Äther (SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 261). — Kp_{10}: 115—117°.

10. ***4-Oxy-2.2-diäthyl-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-β.β-diäthyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{18}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2459) entsteht, wenn man β.β-Diäthyl-glutarsäure mit Essigsäureanhydrid kocht, das erhaltene Anhydrid mit Natrium und siedendem Alkohol reduziert und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure kocht (SIRCAR, *Soc.* **1928**, 903). — $AgC_9H_{17}O_3$.

10. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{20}O_3$.

1. ***1-Oxy-nonan-carbonsäure-(1), α-Oxy-caprinsäure, C-n-Octyl-glykolsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 356). Bactericide Wirkung des Natriumsalzes: EGGERTH, *J. exp. Medicine* **50**, 299; *C.* **1929** II, 2212.

2. ***9-Oxy-nonan-carbonsäure-(1), ι-Oxy-caprinsäure, ω-Oxy-caprinsäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = HO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Mono-ω-undecenylsulfat mit Kaliumpermanganat unterhalb 50° (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2212). Durch Kochen des Kaliumsalzes des Sebacinsäure-monoäthylesters oder -monomethylesters mit Natrium und Alkohol; man reinigt über das Acetylderivat (G., W., *B.* **55**, 2216). Beim Kochen von ω-Acetoxy-caprinsäure mit alkoh. Kalilauge (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1079). Durch Verseifung des Methylesters mit 10%iger Kalilauge (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 628; G., W., *B.* **55**, 2211). — Blättchen (aus Wasser); Krystalle (aus Essigester oder aus Äther + Petroläther). F: 75° bis 76° (korr.) (L., A.), 75,5—76,5° (CH., Mitarb.), 75° (G., W.). Ziemlich schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther (G., W.). — Polymerisiert sich beim Kochen in Benzol, Toluol oder Cymol, allein oder in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel im Rohr auf 100—250° unter Wasserabspaltung und intermolekularer Esterbildung (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 3459; vgl. G., W.; CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 474). Liefert beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig Sebacinsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1079). Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid unterhalb des Siedepunkts und nachfolgenden Destillieren des Reaktionsprodukts das dimere Lacton $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-[CH_2]_8-CO}{CO-[CH_2]_8-CH_2}>O$ (Syst. Nr. 2759) (L., A.). Beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Eisessig entsteht ω-Brom-caprinsäure (CH., H.).

ω-Acetoxy-caprinsäure $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von ω-Undecenylacetat mit Chromsäure in siedendem Eisessig oder besser mit Permanganat in heißem Eisessig (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2210). Beim Kochen von ω-Brom-caprinsäure mit Kaliumacetat und Eisessig, neben anderen Produkten (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1078). Aus ω-Oxy-caprinsäure durch Einw. von Acetanhydrid erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann unter Erwärmen bis auf 90° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 3462). — Tafeln (aus Petroläther). F: 35—36° (korr.) (L., A.), 36—37° (CH., Mitarb.). Kp_{15}: 213° (G., W.); Kp_2: 172—174° (CH., Mitarb.); Kp_1: 168° bis 170° (L., A.). Sehr leicht löslich in Petroläther (CH., Mitarb.). — Spaltet beim Erhitzen auf 320° etwas Essigsäure ab (G., W.). Liefert beim Erwärmen mit Methanol und konz. Schwefelsäure ω-Acetoxy-caprinsäure-methylester und ω-Oxy-caprinsäure-estolid-methylester (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 474).

ω-Oxy-caprinsäure-methylester $C_{11}H_{22}O_3 = HO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von ω-Oxo-caprinsäuremethylester bei Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat in Alkohol unter 2,5—3 Atm.-Druck (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 627). Beim Kochen von ω-Acetoxy-caprinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2211). Aus ω-Oxy-caprinsäure beim Aufbewahren in Methanol und konz. Schwefelsäure oder beim Verestern mit Chlorwasserstoff (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1079; vgl. G., W.). — Blättchen (aus Petroläther). F: 15° (CH., Mitarb.). Kp_{13}: 165—166° (CH., Mitarb.); Kp_7: 154° (G., W.); Kp_3: 145—147° (L., A.). D^{20}: 0,9618; n_D: 1,4471 (L., A.). — Liefert beim Erhitzen auf 220—230° ω-Oxy-caprinsäure-estolid-methylester (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 474). — Carbanilsäureester (Phenylurethan). F: 54—55° (korr.) (L., A.).

ω-Acetoxy-caprinsäure-methylester $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Acetoxy-caprinsäure beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2211). Durch Acetylierung von ω-Oxy-caprinsäure-methylester (G., W.). — Fast geruchlose, wenig viscose Flüssigkeit. Kp: 295—300°; Kp_{17}: 175°; Kp_{10}: 163°. — Spaltet bei längerem Erhitzen Essigsäure ab.

ω-Stearoyloxy-caprinsäure-methylester $C_{29}H_{56}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von ω-Oxy-caprinsäure-methylester und Stearinsäurechlorid (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2213). — Wachsartig weiche, kugelige Aggregate (aus Methanol). F: 43°. — Liefert beim Destillieren bei 270—340° und nachfolgenden Verseifen Nonen-(8)-carbonsäure-(1).

ω-Oxy-caprinsäure-isoamylester $C_{15}H_{30}O_3 = HO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus ω-Oxy-caprinsäure und Isoamylalkohol (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2211). — Kp_8: 179—180°.

ω-Acetoxy-caprinsäure-isoamylester $C_{17}H_{32}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Acetylierung von ω-Oxy-caprinsäure-isoamylester (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2212). Aus ω-Acetoxy-caprinsäure und Isoamylalkohol (G., W.). — Kp: 310—312° (geringe Zersetzung); Kp_{15}: 210°. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen.

[ω-Oxy-caprinoyl]-[ω-oxy-caprinsäure]-methylester, ω-Oxy-caprinsäure-estolid-methylester $C_{21}H_{40}O_5 = HO\cdot[CH_2]_9\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erwärmen von ω-Acetoxy-caprinsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure, neben ω-Oxy-caprinsäure-methylester (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 474). Beim Erhitzen von ω-Oxy-caprinsäure-methylester auf 220—230° (CH., H.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 56—56,5°. Löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther. Unlöslich in siedender Soda-Lösung.

[ω-Acetoxy-caprinoyl]-[ω-oxy-caprinsäure] $C_{22}H_{40}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von ω-Brom-caprinsäure mit Kaliumacetat und Eisessig, neben ω-Acetoxy-caprinsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1079). — Blättchen (aus Petroläther). F: 39—40°. Kp_1: 250—252°.

3. ***5-Oxy-4.4-dimethyl-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(2), δ-Oxy-α.γ.γ-trimethyl-β-äthyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{20}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton [Syst. Nr. 2459] bildet sich beim Behandeln einer Lösung von α-Methyl-β-äthyl-acrolein und Isobutyraldehyd in Methanol mit viel Kaliummethylat-Lösung erst bei Zimmertemperatur, dann bei 35° (MEERWEIN, *B.* **53**, 1834). — Die freie Säure ist nicht beständig, sondern geht beim Ansäuern der alkal. Lösung quantitativ in das Lacton über. Die mit Alkali genau neutralisierte wäßrige Lösung liefert beim Kochen das Lacton und freies Alkali. Liefert mit Permanganat α.α.α'-Trimethyl-β-äthyl-glutarsäure.

11. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{22}O_3$.

1. ***3-Oxy-decan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-undecylsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 359). Die Konstitution dieser Verbindung ist nicht völlig sicher (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2218). — Schuppen (aus Äther + Petroläther). F: 49° bis 50° (G., W.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure γ-Oxo-undecylsäure(?).

2. ***9-Oxy-decan-carbonsäure-(1), ι-Oxy-undecylsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von ι-Acetoxy-undecylsäure-methylester (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1092). — Blättchen (aus Wasser). F: 49,5°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig ι-Oxo-undecylsäure.

ι-Oxy-undecylsäure-methylester $C_{12}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren von ι-Oxy-undecylsäure mit Methanol in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1092). — F: 21,5°. Kp_6: 152°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Undecandiol-(1.10). Beim Erhitzen mit β-Naphthalinsulfonsäure auf 120—220° erhält man ein Gemisch von Δ^9- und Δ^{10}-Undecensäure-methylester.

ι-Acetoxy-undecylsäure-methylester $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von ι-Brom-undecylsäure-methylester mit Kaliumacetat und Essigsäure, neben anderen Produkten (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1092). — Kp_{15}: 178°. D^{15}: 0,960.

3. ***10-Oxy-decan-carbonsäure-(1), κ-Oxy-undecylsäure, ω-Oxy-undecylsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = HO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$ (H 359). *B.* Durch Verseifung von ω-Acetoxy-undecylsäure mit alkoh. Kalilauge (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 476), von ω-Oxy-undecylsäure-methylester mit 10%iger Kalilauge (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 628) oder von ω-Oxy-undecylsäure-nitril mit alkoh. Kalilauge (CH., H., *Helv.* **12**, 475). — Krystalle (aus Essigester), Nadeln (aus Benzol). F: 65,5—66° (korr.) (L., A.), 70—70,5° (CH., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther (CH., H.).

ω-Acetoxy-undecylsäure $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 9-Brom-nonanol-(1) mit Natriummalonsäuredimethylester in absol. Alkohol, verseift den Ester mit alkoh. Kalilauge, kocht das Reaktionsprodukt mit Eisessig und konz. Salzsäure und erhitzt auf ca. 150° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 475). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 34°. Kp_2: 184—185°.

ω-Oxy-undecylsäure-methylester $C_{12}H_{24}O_3 = HO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Hydrierung von ω-Oxo-undecylsäure-methylester bei Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat in Alkohol unter 2,5—3 Atm. Druck (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 627). Beim Aufbewahren von ω-Oxy-undecylsäure mit Methanol in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 476). — Krystalle. F: 27—27,5° (CH., H.). Kp_8: 168—169° (CH., H.); Kp_3: 156—159° (L., A.). D^{20}: 0,9542; n_D: 1,4493 (L., A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther (CH., H.). — Carbanilsäureester (Phenylurethan). F: 64,5—65,5° (korr.) (L., A.).

ω-Oxy-undecylsäure-nitril, ω-Oxy-n-decylcyanid $C_{11}H_{21}ON = HO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 10-Brom-decanol-(1) mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 475). — F: ca. 12—13°. Kp_{13}: 186—187°. D^{20}: 0,910.

4. ***4-Oxy-3-methyl-nonan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-γ-methyl-caprinsäure*** $C_{11}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH < \overset{CH(CH_3) \cdot CH_2}{\underset{O \text{———} CO}{}} > CH_2$ (Syst. Nr. 2459) entsteht in geringer Menge beim Versetzen des Hydrochlorids der 4-Amino-3-methyl-nonan-carbonsäure-(1) mit überschüssigem Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf

16*

(STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 243). — Das Bariumsalz gibt beim Destillieren im absol. Vakuum bei 160° das Lacton zurück (ST., R., *Helv.* **7**, 256).

5. ***3-Oxy-2-methyl-3-propyl-hexan-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.α-dimethyl-β-propyl-n-capronsäure, β-Oxy-β.β-dipropyl-pivalinsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-β.β-dipropyl-propionsäure*** $C_{11}H_{22}O_3$ = $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{26}O_3$ = $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Dipropylketon in Benzol mit Zink, zuletzt auf dem Wasserbad (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 398). — Kp_{26}: 135—136°. — Zerfällt beim Verseifen mit Kalilauge in Isobuttersäure und Dipropylketon. Gibt mit Propylmagnesiumbromid Propylisopropylketon und Tripropylcarbinol.

6. ***2-Oxy-4-methyl-2-isobutyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Oxy-γ.γ'.-diisopropyl-isovaleriansäure, β-Oxy-β.β-diisobutyl-propionsäure, β.β-Diisobutyl-hydracrylsäure*** $C_{11}H_{22}O_3$=$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrolyse des Äthylesters (KON, MAY, *Soc.* **1927**, 1554). — Zähe Flüssigkeit. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder mit verd. Schwefelsäure ein Gleichgewichtsgemisch von β.β-Diisobutyl-acrylsäure mit 4-Methyl-2-isobutyl-penten-(2)-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_{13}H_{26}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Diisobutylketon mit Bromessigester in Gegenwart von Magnesium in warmem Äther (KON, MAY, *Soc.* **1927**, 1554). — Kp_{20}: 138—140°.

12. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{24}O_3$.

1. ***1-Oxy-undecan-carbonsäure-(1), α-Oxy-laurinsäure, C-n-Decylglykolsäure*** $C_{12}H_{24}O_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 360). Bactericide Wirkung des Natriumsalzes: EGGERTH, *J. exp. Medicine* **50**, 299; *C.* **1929** II, 2212.

α-Mercapto-laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2S$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 5-n-Decyl-pseudothiohydantoin mit alkoh. Natronlauge (NICOLET, BATE, *Am. Soc.* **49**, 2065). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59°. — Wird durch Jod bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig zu Dithiodilaurinsäure (s. u.) oxydiert.

Di-n-undecyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure, Dithiodilaurinsäure $C_{24}H_{46}O_4S_2$ = $S_2\{CH([CH_2]_9 \cdot CH_3) \cdot CO_2H\}_2$. *B.* Durch Oxydation von α-Mercapto-laurinsäure mit Jod bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (NICOLET, BATE, *Am. Soc.* **49**, 2065). — F: 48°.

2. ***3-Oxy-undecan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-laurinsäure*** $C_{12}H_{24}O_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von $Δ^{11}$-Dodecensäure mit Schwefelsäure bei 90° und Verseifen des entstandenen γ-n-Octyl-butyrolactons(?) (Syst. Nr. 2459) mit alkoh. Kalilauge (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 115). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 62,5—63,5°. — Bei Zimmertemperatur ziemlich beständig. Bildet bei längerem Erhitzen auf 100° das Lacton zurück.

3. ***8-Oxy-undecan-carbonsäure-(1), ϑ-Oxy-laurinsäure*** $C_{12}H_{24}O_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Azelainaldehydsäure-äthylester mit Propylmagnesiumjodid und Verseifung der bei 150—160° (2 mm) siedenden Anteile des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 76; *C.* **1927** II, 1016). — Krystallinisch. Schmilzt bei Handwärme. Kp_1: 156°. — Beim Behandeln mit Chromessigsäure entsteht 8-Oxo-undecan-carbonsäure-(1).

4. ***11-Oxy-undecan-carbonsäure-(1), λ-Oxy-laurinsäure, ω-Oxy-laurinsäure, Sabinsäure (Sabininsäure)*** $C_{12}H_{24}O_3$ = $HO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ (H 360; E I 130). *B.* Durch Verseifen des Wachses von Pinus maritima Lamk., Pinus austriaca Link. und Abies Nordmanniana Spach. (BOUGAULT, CATTELAIN, *C. r.* **186**, 1747). Aus dem Kaliumsalz des Decan-dicarbonsäure-(1.10)-monomethylesters durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol und nachfolgende Verseifung (BHATTACHARYA, SALETORE, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 2679). Bei der Hydrierung von ω-Oxo-laurinsäure-methylester bei Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat in Alkohol unter 2,5—3 Atm. Druck und Verseifung des entstandenen Methylesters (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 627). Beim Behandeln von 10-Brom-decanol-(1) mit Natriummalonsäure-dimethylester in absol. Alkohol, Verseifen des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge, Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig und konz. Salzsäure, Erhitzen des Acetylderivats auf 150° und nachfolgendes Verseifen (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 477). Durch Verseifung von ω-Acetoxy-laurinsäure mit Kalilauge auf dem Wasserbad (CH., H.). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 78—79° (BH., SA., SI.), 83—84° (korr.) (L., A.), 84—85° (CH., H.). — Gibt mit methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad ω-Brom-laurinsäure-methylester (BH., SA., SI.). — $Mg(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser (BH., SA., SI.).

ω-Acetoxy-laurinsäure, Acetylsabinsäure $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ (H 361). *B.* Beim Behandeln von ω-Tridecenylacetat mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgenden Zersetzen des Ozonids, neben ω-Acetoxy-laurinaldehyd (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 477). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 45°. $Kp_{0,5}$: 174—176°.

ω-Oxy-laurinsäure-methylester, Sabinsäure-methylester $C_{13}H_{26}O_3 = HO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. S. 244 bei der Säure. — Blättchen (aus Petroläther). F: 34—34,5° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 478), 34—35° (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 628). Kp_7: 160° (BHATTACHARYA, SALETORE, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 2680); Kp_3: 164—166° (L., A.). — Carbanilsäureester (Phenylurethan). F: 64—65° (korr.) (L., A.).

ω-Acetoxy-laurinsäure-methylester, Acetylsabinsäure-methylester $C_{15}H_{28}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Sabinsäuremethylester und Acetylchlorid in Pyridin CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 478). — F: ca. 15°. $Kp_{0,5}$: 150—153°.

13. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{26}O_3$.

1. ***3-Oxy-dodecan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-tridecylsäure*** $C_{13}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Δ^{12}-Tridecensäure mit Schwefelsäure bei 90° und Verseifen des entstandenen γ-n-Nonyl-butyrolactons(?) (Syst. Nr. 2459) mit alkoh. Kalilauge (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 122). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 66—66,5°.

2. ***8-Oxy-dodecan-carbonsäure-(1), ϑ-Oxy-tridecylsäure*** $C_{13}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1079). — Krystalle (aus Aceton). F: 49—51° (korr.).

Methylester $C_{14}H_{28}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Oxo-pelargonsäure-methylester und Butylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1079). — Kp_3: 154—155°. D_4^{20}: 0,9316. n_D^{20}: 1,4490. — Behandelt man 8-Oxy-dodecan-carbonsäure-(1)-methylester mit Phosphortribromid, kocht den erhaltenen Bromtridecylsäureester mit alkoh. Kalilauge und hydriert unter 2—3 Atm. Druck bei Gegenwart von Platinoxydkatalysator in Alkohol, so erhält man Tridecylsäure.

3. ***12-Oxy-dodecan-carbonsäure-(1), μ-Oxy-tridecylsäure, ω-Oxy-tridecylsäure*** $C_{13}H_{26}O_3 = HO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Lactons (Syst. Nr. 2459) mit alkoh. Kalilauge (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **11**, 1170). Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Natronlauge (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1087) oder mit 10%iger Kalilauge (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 628). Beim Kochen der bei der Reduktion von Brassylsäuredimethylester mit Natrium und absol. Alkohol neben Tridecandiol-(1.13) entstehenden Produkte mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 479). — Krystalle (aus Essigester, verd. Alkohol oder Benzol). F: 79,5° (CH., H.), 77—78° (korr.) (L., A.; R., ST.), 77—77,5° (korr.) (N., A.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, löslich in heißem Benzol, sehr schwer in heißem Petroläther (CH., H.).

ω-Acetoxy-tridecylsäure $C_{15}H_{28}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von ω-Oxy-tridecylsäure mit Eisessig und konz. Salzsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 480). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 49—49,2°. Kp_1: 202—203°. Leicht löslich in Äther, Essigester, Alkohol und Benzol, leicht in heißem, schwer in kaltem Petroläther.

ω-Oxy-tridecylsäure-methylester $C_{14}H_{28}O_3 = HO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Oxo-tridecylsäure-methylester bei der Einw. von Cyclopentylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1086) oder bei der Hydrierung bei Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat in Alkohol unter 2,5—3 Atm. Druck (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 627). Durch Einw. von Methanol auf ω-Oxy-tridecylsäure in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 480). — Blättchen (aus Petroläther). F: 44,5° (CH., H.), 40,5—41,5° (L., A.). Kp_{10}: 192—193° (CH., H.); Kp_3: 170—173° (L., A.). Löslich in Alkohol, Benzol und Äther (CH., H.). — Carbanilsäureester (Phenylurethan). F: 73.5—74° (korr.) (N., A.; L., A.).

ω-Oxy-tridecylsäure-amid $C_{13}H_{27}O_2N = HO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus ω-Oxy-tridecylsäure-nitril und Bromwasserstoffsäure bei 130°, neben ω-Brom-tridecylsäure-nitril und ω-Brom-tridecylsäure-amid (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 183). — Krystalle (aus Petroläther). F: 82—84°.

ω-Oxy-tridecylsäure-nitril, ω-Oxy-n-dodecylcyanid $C_{13}H_{25}ON = HO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 12-Brom-dodecanol-(1) mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 182). — E: 23—24°. Kp_4: 173—175°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert mit Bromwasserstoffsäure bei 130° ω-Brom-tridecylsäure-nitril, ω-Brom-tridecylsäure-amid und ω-Oxy-tridecylsäure-amid.

4. ***5-Oxy-2-methyl-5-propyl-octan-carbonsäure-(2), δ-Oxy-α.α-dimethyl-δ-propyl-caprylsäure*** $C_{13}H_{26}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Auflösen des entsprechenden Lactons (Syst. Nr. 2459) in Barytwasser (LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 405). — $Ba(C_{13}H_{25}O_3)_2$. Krystalle, die schnell verwittern.

14. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{28}O_3$.

1. ***1-Oxy-tridecan-carbonsäure-(1), α-Oxy-myristinsäure, C-n-Dodecyl-glykolsäure*** $C_{14}H_{28}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 361; E I 130). Bactericide Wirkung des Natriumsalzes: EGGERTH, *J. exp. Medicine* **50**, 299; *C.* **1929** II, 2212.

Glycerin-tris-[α-oxy-myristat], Tris-[α-oxy-myristin], α-Oxy-myristin $C_{45}H_{86}O_9 = \{CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\}_3C_3H_5$. *B.* Aus α-Oxy-myristinsäure und Glycerin in Gegenwart von Twitchells Reagens bei 100° (OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 341; *C.* **1926** II, 2451; *Bio. Z.* **177**, 164). — Zum Nährwert für Ratten vgl. O.

α-Mercapto-myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2S = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 5-n-Dodecyl-pseudothiohydantoin mit alkoh. Natronlauge (NICOLET, BATE, *Am. Soc.* **49**, 2065). — Krystalle (aus Alkohol). F: 66°.

2. ***10-Oxy-tridecan-carbonsäure-(1), κ-Oxy-myristinsäure*** $C_{14}H_{28}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Ipurolsäure (S. 267) mit Acetanhydrid und Natriumacetat, Verseifen des erhaltenen Acetylprodukts und Hydrierung der entstandenen ungesättigten Säure in Gegenwart von Platin (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 2; *C.* **1926** I, 135; A., SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 479, S. 1; *C.* **1922** I, 976). — F: 51° (A., N.; A., SH.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Sebacinsäure und Buttersäure (A., SH.).

3. ***13-Oxy-tridecan-carbonsäure-(1), ν-Oxy-tetradecylsäure, ω-Oxy-myristinsäure*** $C_{14}H_{28}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Lactons mit alkoh. Alkalilauge (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **11**, 1171). Bei der Reduktion von Dodecan-dicarbonsäure-(1.12)-dimethylester mit Natrium und siedendem Alkohol und nachfolgendem Verseifen des neben Tetradecandiol-(1.14) entstandenen Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 481). Man kocht 12-Brom-dodecanol-(1) mit Natriummalonsäure-dimethylester in Alkohol, verseift den entstandenen Ester mit alkoh. Kalilauge, kocht das Reaktionsprodukt mit Eisessig + konz. Salzsäure, erhitzt das Acetylderivat auf 150° und verseift (CH., H.). Beim Verseifen von ω-Oxy-myristinsäure-nitril mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (CH., H.). — Krystalle (aus Benzol oder Äther + Benzol). F: 91—91,5° (CH., H.), 93—95° (R., ST.). Löslich in Alkohol und Essigester, ziemlich leicht löslich in Äther, löslich in heißem Benzol, unlöslich in heißem Petroläther (CH., H.).

ω-Acetoxy-myristinsäure $C_{16}H_{30}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von ω-Oxy-myristinsäure mit Eisessig und konz. Salzsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 482). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 54—54,5°. Kp_3: ca. 215°.

ω-Oxy-myristinsäure-methylester $C_{15}H_{30}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 47° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 482). Kp_{10}: 196—198°.

ω-Oxy-myristinsäure-nitril, ω-Oxy-n-tridecylcyanid $C_{14}H_{27}ON = HO\cdot[CH_2]_{13}\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 13-Brom-tridecanol-(1) mit Kaliumcyanid (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 482). — Blättchen (aus Petroläther). F: 53—53,4°. Kp_4: 205°.

4. ***Oxycarbonsäure $C_{14}H_{28}O_3$ aus Paraffin.*** *B.* In geringer Menge bei 30-stdg. Einleiten von Stickstoffdioxyd in Paraffin (F: 50—52°) bei 120—130° und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Kalilauge (GRÄNACHER, SCHAUFELBERGER, *Helv.* **5**, 395). — Ist bei Zimmertemperatur flüssig. — $LiC_{14}H_{27}O_3$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

15. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{30}O_3$.

1. ***1-Oxy-tetradecan-carbonsäure-(1), α-Oxy-pentadecylsäure, C-n-Tridecyl-glykolsäure*** $C_{15}H_{30}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 361). *B.* Beim Behandeln von l-Protolichesterinsäure $CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)}{O\text{———}CO}>C{:}CH_2$ (Syst. Nr. 2619) mit Ozon in Chloroform und Zersetzen des Ozonids mit Wasser (ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 4; *C.* **1927** II, 265). — Krystallpulver (aus Petroläther). F: 92°. Unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen auf 270—280° entsteht Myristinaldehyd. Beim Oxydieren mit Permanganat entsteht Myristinsäure.

2. ***10-Oxy-tetradecan-carbonsäure-(1), ϰ-Oxy-pentadecylsäure*** $C_{15}H_{30}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$.

a) ***Opt.-akt. ϰ-Oxy-pentadecylsäure aus Convolvulin, Convolvulinolsäure*** (H 362; E I 130). Zur Konstitution vgl. ASAHINA, AKATU, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 523; *C.* **1926** I, 915; DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1749. — *B.* Aus Convolvulinsäure beim Behandeln mit 1%iger Schwefelsäure bei 90° (As., AK.). — Krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 50° (As., AK.). — Bei der Oxydation mit Natriumdichromat in verd. Essigsäure erhält man ϰ-Oxo-pentadecylsäure (As., AK.). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 90° und nachfolgender Reduktion mit Zink und Salzsäure Pentadecylsäure (As., AK.).

b) ***Inaktive ϰ-Oxy-pentadecylsäure*** $C_{15}H_{30}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit 10%iger alkoholischer Kalilauge (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1754). — Krystalle (aus Essigester). F: 63,5—64°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure bei 50—70° ϰ-Oxo-pentadecylsäure.

Methylester $C_{16}H_{32}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 10-Oxo-undecylsäure-methylester und Butylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° in einer Stickstoffatmosphäre (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1753). — Krystalle. F: ca. 29—32°. Kp_2: 166°.

3. ***14-Oxy-tetradecan-carbonsäure-(1), ξ-Oxy-pentadecylsäure, ω-Oxy-pentadecylsäure*** $C_{15}H_{30}O_3$ = $HO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der Oxy-carbonsäure $C_{15}H_{30}O_3$ aus Angelica archangelica (H 362) zu (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 903, 908). — *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Lactons (Exaltolid; Syst. Nr. 2459) mit alkoh. Natronlauge (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 449217; *C.* **1927** II, 2351; *Frdl.* **15**, 166; RUZICKA, STOLL, *Helv.* **11**, 1167). Bei der Reduktion von Tridecan-dicarbonsäure-(1.13)-dimethylester mit Natrium und Alkohol, neben Pentadecandiol-(1.15) (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 483). Man kocht 13-Brom-tridecanol-(1) mit Natriummalonsäure-dimethylester in absol. Alkohol, verseift den entstandenen Ester mit alkoh. Kalilauge, kocht mit Eisessig + konz. Salzsäure, erhitzt auf ca. 150° und verseift das Acetylderivat (s. u.) (CH., HAU.). — Nadeln (aus Benzol). F: 84,8—85,2° (CH., HAU.), 83—84° (HAA. & REI.), 82—82,5° (RU., ST.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol in der Wärme, unlöslich in Petroläther (CH., HAU.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in Eisessig Tridecan-dicarbonsäure-(1.13) (K.; RU., ST.).

ω-**Acetoxy-pentadecylsäure** $C_{17}H_{32}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Petroläther). F: 59,4—59,6° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 484). Kp_2: 219—221°. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

ω-**Oxy-pentadecylsäure-methylester** $C_{16}H_{32}O_3$ = $HO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern von ω-Oxy-pentadecylsäure mit Methanol und wenig konz. Schwefelsäure in der Kälte (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 484). — Blättchen (aus Petroläther). F: 52—52,5°. Kp_2: 180—182°.

4. ***Oxycarbonsäure*** $C_{15}H_{30}O_3$ ***aus Paraffin.*** *B.* In geringer Menge bei 30-stdg. Einleiten von Stickstoffdioxyd in Paraffin (F: 50—52°) bei 120—130° und nachfolgendem Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Kalilauge (GRÄNACHER, SCHAUFELBERGER, *Helv.* **5**, 395). — Flüssigkeit. — $LiC_{15}H_{29}O_3$. Krystalle (aus Alkohol).

16. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_3$.

1. ***1-Oxy-pentadecan-carbonsäure-(1), α-Oxy-palmitinsäure, C-n-Tetradecyl-glykolsäure*** $C_{16}H_{32}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 362; E I 131). Bactericide Wirkung des Natriumsalzes: EGGERTH, *J. exp. Medicine* **50**, 299; *C.* **1929** II, 2212.

Glycerin-tris-[α-oxy-palmitat], Tris-[α-oxy-palmitin], α-Oxy-palmitin $C_{51}H_{98}O_9$ = $\{CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\}_3C_3H_5$. *B.* Aus α-Oxy-palmitinsäure und Glycerin in Gegenwart von Twitchells Reagens bei 100° (OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 341; *C.* **1926** II, 2451; *Bio. Z.* **177**, 164). — Nährwert für Ratten: 0.

α-Mercapto-palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2S$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 5-n-Tetradecyl-pseudothiohydantoin mit alkoh. Natronlauge (NICOLET, BATE, *Am. Soc.* **49**, 2065). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73°.

2. ***10-Oxy-pentadecan-carbonsäure-(1), ϰ-Oxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, Jalapinolsäure*** (H 363; E I 131). Zur Konstitution vgl. ASAHINA, YAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 523, S. 5; *C.* **1926** I, 916; DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1751. — *B.* Aus Jalapinsäure (Syst. Nr. 4776) beim Erwärmen mit überschüssiger 1%iger Schwefelsäure auf 90° (As., Y.). — Krystalle. F: 63,5° (As., Y.), 65,5°

bis 66,5° (D., AD.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig κ-Oxo-palmitinsäure (As., Y.; D., AD.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zink und Salzsäure erhält man Palmitinsäure (As., Y.; D., AD.).

Methylester $C_{17}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 363; E I 131). F: 46—47° (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1751).

b) ***Inaktive Form*** $C_{16}H_{32}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit 10%iger alkoh. Kalilauge (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1753). Durch Hydrierung von κ-Oxo-palmitinsäure bei Gegenwart von Platinoxyd in Essigester unter 2—3 Atm. Druck (D., A.). — Krystalle (aus Essigester). F: 68—69°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure bei 50—70° κ-Oxo-palmitinsäure.

Methylester $C_{17}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus κ-Oxo-undecylsäure-methylester und n-Amylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° in Stickstoffatmosphäre (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1752). — Krystalle (aus Petroläther). F: 40,5° bis 41,5°. Kp_3: 183—186°.

3. ***15-Oxy-pentadecan-carbonsäure-(1), o-Oxy-palmitinsäure, ω-Oxy-palmitinsäure, Juniperinsäure*** $C_{16}H_{32}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{15}\cdot CO_2H$ (H 362; E I 131). *B.* Durch Verseifung von Fichtennadelwachs (KAUFMANN, FRIEDEBACH, *B.* **55**, 1515; CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 486). Durch Verseifen der Wachse von Pinus maritima Lamk., Pinus austriaca Link. und Abies Nordmanniana Spach. (BOUGAULT, *C. r.* **186**, 1747). Beim Verseifen des zugehörigen Lactons (Syst. Nr. 2459) mit alkoh. Alkalilauge (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 449217; *C.* **1927** II, 2351; *Frdl.* **15**, 166; KERSCHBAUM, *B.* **60**, 908; RUZICKA, STOLL, *Helv.* **11**, 1172). Bei der Hydrierung von ω-Oxy-Δ^{ξ}-hexadecensäure mit Platinmohr in Eisessig (HAA. & REI.; KE.). Bei der Reduktion von Thapsiasäuredimethylester (E II **2**, 622) mit Natrium und Alkohol, neben Hexadecandiol-(1.16) (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 484). Durch Oxydation von Hexadecandiol-(1.16)-monoacetat mit Chromsäure in Eisessig auf dem Wasserbad und Verseifen der erhaltenen Acetyljuniperinsäure (CH., HAU.). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 91—93° (RU., ST.), 93—94° (HAA. & REI.), 94° (KAU., FI.), 95° (CH., HAU.). — Geht bei 30-stdg. Erhitzen auf 125° in ein Estolid $(C_{16}H_{30}O_2)_x$ (s. u.) über (CH., HAU., *Helv.* **12**, 487); beim Erhitzen im Vakuum auf 300° erhält man neben Spuren eines nach Moschus riechenden Sublimats einen harten, in Äther und Alkali unlöslichen Rückstand (KE., *B.* **60**, 907). — Die Alkalisalze sind unlöslich in Wasser (KE.).

Estolid $(C_{16}H_{30}O_2)_x = HO_2C\cdot[CH_2]_{15}\cdot O\cdots\{CO\cdot[CH_2]_{15}\cdot O\}_x\cdots CO\cdot[CH_2]_{15}\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Juniperinsäure im Vakuum auf 125° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 487). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87,5—88°. Krystallisiert aus Benzol mit Krystallösungsmittel. Leicht löslich in heißem Essigester, löslich in heißem Alkohol und in heißem Benzol. — Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 250°.

ω-Acetoxy-palmitinsäure, Acetyljuniperinsäure $C_{18}H_{34}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{15}\cdot CO_2H$ (H 363). *B.* Aus Juniperinsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 907). — Nadeln (aus Essigester oder Alkohol). F: 62—63° (K.), 63—63,5° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 484). Kp_2: 215—218° (CH., H.).

ω-Oxy-palmitinsäure-methylester, Juniperinsäuremethylester $C_{17}H_{34}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{15}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren von Juniperinsäure mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure und nachfolgendem kurzen Erwärmen auf dem Wasserbad (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 485). — Krystalle (aus Petroläther und wenig Alkohol). F: 55° bis 55,5°. Kp_2: 194—196°. Löslich in Alkohol, Benzol und Äther; ziemlich schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Petroläther.

17. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{34}O_3$.

1. ***16-Oxy-hexadecan-carbonsäure-(1), π-Oxy-margarinsäure, ω-Oxy-margarinsäure*** $C_{17}H_{34}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des entsprechenden Lactons (Syst. Nr. 2459) mit 10%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **11**, 1173). Bei der Reduktion von Pentadecan-dicarbonsäure-(1.15)-dimethylester mit Natrium und Alkohol, neben Heptadecandiol-(1.17) (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 487). — Nadeln (aus Benzol + wenig Äther). F: 87,5—88° (CH., H.), 84—85° (R., ST.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol in der Wärme, unlöslich in Petroläther (CH., H.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd und Eisessig in der Wärme Pentadecan-dicarbonsäure-(1.15) (R., ST.).

ω-Acetoxy-margarinsäure $C_{19}H_{36}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Oxy-margarinsäure mit Eisessig und konz. Salzsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 487). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 67,6—68°. Kp_1: 223—225°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in heißem Petroläther.

ω-Oxy-margarinsäure-methylester $C_{18}H_{36}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern von ω-Oxy-margarinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure in der Kälte (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 488). — Krystalle (aus Petroläther und wenig Benzol). F: 58,6—59°. Kp_3: ca. 210°.

2. ***16-Oxy-hexadecan-carbonsäure-(2), ω-Oxy-α-methyl-palmitinsäure, α-Methyl-juniperinsäure*** $C_{17}H_{34}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert 14-Brom-tetradecanol-(1) mit der Natriumverbindung des Methylmalonsäure-diäthylesters auf dem Wasserbad, verseift den entstandenen Malonester, erhitzt die Dicarbonsäure und verseift das estolidartige Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 191). — Krystalle (aus Benzol). F: 62—63°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung Pentadecan-dicarbonsäure-(1.14).

18. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_3$.

1. ***α-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), α-Oxy-stearinsäure, C-Cetyl-glykolsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 364; E I 131). Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig: RADCLIFFE, GIBSON, *J. Soc. Dyers Col.* **39**, 6; *C.* **1923** III, 22. — Nährwert für Ratten im Gemisch mit Glycerin: OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 342; *C.* **1926** II, 2451. Bactericide Wirkung des Natriumsalzes: EGGERTH, *J. exp. Medicine* **50**, 299; *C.* **1929** II, 2212.

Glycerin-tris-[α-oxy-stearat], Tris-[α-oxy-stearin], α-Oxy-stearin $C_{57}H_{110}O_9 = \{CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\}_3C_3H_5$. *B.* Aus α-Oxy-stearinsäure und Glycerin in Gegenwart von Twitchells Reagens bei 100° (OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 341; *C.* **1926** II, 2451; *Bio. Z.* **177**, 164). — Nährwert für Ratten: O.

α-Mercapto-stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2S = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ (E I 131). *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 5-Cetyl-pseudothiohydantoin mit alkoh. Natronlauge (NICOLET, BATE, *Am. Soc.* **49**, 2065). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

2. ***2-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), β-Oxy-stearinsäure, β-n-Pentadecyl-hydracrylsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 364). *B.* Bei der Reduktion von Palmitoylessigsäure-äthylester mit Natriumamalgam in 75%igem Alkohol und nachfolgendem Verseifen mit alkoh. Natronlauge (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **63**, 671). — Krystalle (aus Aceton). F: 90°.

Äthylester $C_{20}H_{40}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung der freien Säure mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **63**, 672). — Krystalle (aus Aceton). F: 46°.

Hydrazid $C_{18}H_{38}O_2N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Oxy-stearinsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **63**, 672). — Krystalle (aus Alkohol). Erweicht allmählich und schmilzt bei 123—124° unter geringer Zersetzung. — Hydrochlorid. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen.

3. ***3-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 364). Zur Bildung des γ-Stearolactons aus Ölsäure und konz. Schwefelsäure vgl. CLUTTERBUCK, *Soc.* **125**, 2331; BLUMENSTOCK, *M.* **46**, 339. Die Säure erhält man aus dem Lacton durch Erwärmen mit Alkalilauge auf dem Wasserbad und Ansäuern mit Salzsäure (CL.). — Krystalle. F: 89° (unter geringer Zersetzung) (CL.). — Unlöslich in heißem Petroläther (CL.). — Ist bei Zimmertemperatur beständig; geht beim Erhitzen auf 100° wieder in das γ-Stearolacton über (CL.). Geschwindigkeit des Übergangs in γ-Stearolacton beim Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure bei 25°: CL. Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure γ-Oxo-stearinsäure (CL.).

4. ***8-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — Krystalle (aus Aceton). F: 74—75°. Thermische Analyse von Gemischen mit ι-Oxy-stearinsäure: T., A., *Am. Soc.* **49**, 523.

Methylester $C_{19}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Oxo-pelargonsäure-methylester und n-Nonylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — Krystalle (aus Methanol). F: 45—46°. Kp_4: 212—216°.

5. ***9-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ι-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ (H 365; E I 132). *B.* Zur Bildung aus Ölsäure und konz. Schwefelsäure vgl. VESELÝ, MAJTL, *Bl.* [4] **39**, 230; WEST, BENEDICT, *J. biol. Chem.* **66**, 140. Durch Reduktion des Natriumsalzes der ι-Oxo-stearinsäure mit Natrium und Alkohol (ROBINSON, ROBINSON, *Soc.* **127**, 179). Durch Verseifung des entstandenen Methylesters mit

alkoh. Kalilauge (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). F: 81—82° (T., A.), 84,5° (Ro., Ro.), 85° (RADCLIFFE, GIBSON, *J. Soc. Dyers Col.* **39**, 4; *C.* **1923** III, 22). Thermische Analyse von binären Gemischen mit ϑ-Oxy-stearinsäure und λ-Oxy-stearinsäure: T., A., *Am. Soc.* **49**, 523. — Liefert bei der Destillation unter 100 bis 200 mm Druck bei 300—345° Ölsäure, Elaidinsäure und feste und flüssige Δ^{10}-Octadecensäure (E II **2**, 429) (VESELÝ, MAJTL, *Chem. Listy* **19** [1925], 350, 351; *Bl.* [4] **39**, 238, 240). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure in Eisessig erhält man eine in grünlichgelben Nadeln (F: 83—83,5°) krystallisierende Substanz und andere nicht näher untersuchte Verbindungen (RA., G.). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 955.

Methylester $C_{19}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Oxo-nonan-carbonsäure-(1)-methylester und n-Octylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf ι-Oxy-stearinsäure und Methanol (RADCLIFFE, GIBSON, *J. Soc. Dyers Col.* **39**, 5; *C.* **1923** III, 22). — Krystalle (aus Alkohol). F: 46° (R., G.), 53—54° (T., A.). Kp_4: 213—217° (T., A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (R., G.).

Äthylester $C_{20}H_{40}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 366). F: 44° (WEST, BENEDICT, *J. biol. Chem.* **66**, 140), 48,5° (RADCLIFFE, GIBSON, *J. Soc. Dyers Col.* **39**, 5; *C.* **1923** III, 22). Kp_{15}: 218° (VESELÝ, MACH, *Chem. Listy* **22**, 325; *C.* **1929** I, 1437). — Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthalinsulfonsäure oder deren Monohydrat auf 190—200° und Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Kalilauge ein Gemisch von fester und flüssiger Δ^{10}-Octadecensäure (V., M.). — Verhalten im Organismus: WEST, BENEDICT, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **22**, 280; *C.* **1926** I, 3410.

6. ***Derivate der ϑ-Oxy-stearinsäure (Nr. 4) oder der ι-Oxy-stearinsäure (Nr. 5).***

ι (oder ϑ)-Brom-ϑ (oder ι)-methoxy-stearinsäure-methylester $C_{20}H_{39}O_3Br = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Bromtrinitromethan auf eine mit Eis gekühlte Lösung von Ölsäure in Methanol (E. SCHMIDT, BARTHOLOMÉ, LÜBKE, *B.* **55**, 2106). — Öl. $Kp_{0,37}$: 192°.

ι (oder ϑ)-Jod-ϑ (oder ι)-oxy-stearinsäure $C_{18}H_{35}O_3I = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHI\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CHI\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ölsäure und Jod in verd. Alkohol (HOLDE, GORGAS, *B.* **58**, 1074; **59**, 113). — Ist bei ca. —70° zu einer glasigen Masse erstarrt. $D_4^{15,1}$: 1,2070. $n_D^{15,1}$: 1,4962. — $Ca(C_{18}H_{34}O_3I)_2$. F: 190—194° (Zers.).

7. ***10-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), κ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$ (H 366; E I 132). *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf geschmolzene Isoölsäure (E II **2**, 429) bei 45° und nachfolgende Verseifung des Reaktionsprodukts (VESELÝ, MAJTL, *Chem. Listy* **19**, 345; *Bl.* [4] **39**, 235, 245). Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — Krystalle (aus Aceton). F: 76—77°; E: 73—74° (T., A.).

Methylester $C_{19}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 10-Oxo-decan-carbonsäure-(1)-methylester und n-Heptylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — Krystalle (aus Methanol). F: 49—50°. Kp_4: 204° bis 206°.

8. ***11-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), λ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$ (H 366; E I 132). *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). Aus λ.μ-Dioxy-stearinsäure durch Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure und nachfolgende Hydrierung (REINIGER, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 131; *C.* **1922** III, 127). Bei der Verseifung von gehärtetem Ricinusöl mit alkoh. Kalilauge (THOMS, DECKERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 22; *C.* **1921** I, 489). Man kocht Ricinolsäuremethylester mit Acetylchlorid, hydriert das Acetat des Ricinolsäuremethylesters bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig und kocht das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge (SIGMUND, HAAS, *M.* **50**, 366, 367). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78,5° (korr.) (S., H.), 78—79° (To., A.), 80° (R.), 83° (TH., D.). Thermische Analyse von binären Gemischen mit ι-Oxy-stearinsäure und μ-Oxy-stearinsäure: To., A., *Am. Soc.* **49**, 523. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig λ-Oxo-stearinsäure (TH., D.). Beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von ungesättigten Säuren, das bei der Oxydation mit Permanganat Capronsäure, Önanthsäure und Decan-dicarbonsäure-(1.10) liefert (TH., D.).

λ-Oxy-stearinsäure-methylester $C_{19}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 366). *B.* Bei der Hydrierung von Ricinolsäuremethylester in Gegenwart von aktivem Nickel unter ca. 12 Atm. Druck bei ca. 105° (BROCHET, *C. r.* **176**, 514; *Bl.* [4] **33**, 629). Aus ω-Oxo-laurinsäure-methylester und n-Hexylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5°

(TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — Krystalle (aus Methanol). F: 50—51° (T., A.), 55° (B.). Kp_4: 202—204° (T., A.).

λ-Oxy-stearinsäure-äthylester $C_{20}H_{40}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von λ-Oxy-stearinsäure mit Chlorwasserstoff (THOMS, DECKERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 23; *C.* **1921** I, 489). Durch Hydrierung von Ricinusöl bei ca. 80° in Gegenwart eines Nickelkatalysators und Erhitzen des entstandenen Produkts mit 2%iger alkoholischer Salzsäure (GRÜN, CZERNY, *B.* **59**, 57). — Krystalle (aus Aceton). F: 51—51,3° (G., Cz.), 44° (TH., D.). — Liefert beim Erhitzen auf 220° in Gegenwart von 2% β-Naphthalinsulfonsäure oder beim Behandeln mit Sulfurylchlorid, Umsetzen der entstandenen Säurechloride mit absol. Alkohol und nachfolgenden Destillieren im Vakuum ein Gemisch der Äthylester der „Δ^{12}-Ölsäure" und der „Δ^{12}-Elaidinsäure" (E II **2**, 428) (G., Cz.).

Glycerin-tris-[λ-oxy-stearat], Tris-[λ-oxy-stearin], λ-Oxy-stearin $C_{57}H_{110}O_9 = \{CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot O\}_3\cdot C_3H_5$. *B.* Aus Triricinolein durch Reduktion (OZAKI, *Bio. Z.* **177**, 166; *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 343; *C.* **1926** II, 2451). — Nährwert für Ratten: O.

ϑ.ι-Dibrom-λ-oxy-stearinsäure, Ricinolsäuredibromid $C_{18}H_{34}O_3Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 367; E I 132). — Basisches Eisensalz. Brauner Niederschlag. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Alkohol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 488175; *C.* **1930** I, 3239; *Frdl.* **16**, 2555).

9. ***12-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), μ-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — Krystalle (aus Aceton). F: 77—77,5°; E: 72—73°. Thermische Analyse von Gemischen mit λ-Oxy-stearinsäure: T., A., *Am. Soc.* **49**, 523.

Methylester $C_{19}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 12-Oxo-dodecan-carbonsäure-(1)-methylester und n-Amylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — F: 52—52,5°. Kp_2: 185—189°.

10. ***17-Oxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ρ-Oxy-stearinsäure, ω-Oxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)-dimethylester mit Natrium und Alkohol, neben Octadecandiol-(1.18) (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 488). — Nadeln (aus Essigester). F: 96,6—97,2°. Löslich in kaltem Äther und Alkohol und in heißem Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Petroläther.

ω-Acetoxy-stearinsäure $C_{20}H_{38}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Oxy-stearinsäure mit Eisessig + konz. Salzsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 488). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Petroläther + wenig Benzol). F: 70—70,5°. $Kp_{1,5}$: 228—231°.

ω-Oxy-stearinsäure-methylester $C_{19}H_{38}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei mehrtägigem Aufbewahren von ω-Oxy-stearinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 489). — Krystalle (aus Petroläther). F: 61,5—62°. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol und in heißem Petroläther.

11. ***x-Oxy-stearinsäure aus Hühnergalle*** $C_{18}H_{36}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Hühnergalle mit 10%iger Kalilauge im Autoklaven auf 135—140° (WINDAUS, VAN SCHOOR, *H.* **181**, 144). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81—82°. Optisch inaktiv. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig eine x-Oxo-stearinsäure vom Schmelzpunkt 83—84° (Syst. Nr. 281). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{19}H_{38}O_3 = C_{17}H_{35}O\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der freien Säure mit Hilfe von Diazomethan (WINDAUS, VAN SCHOOR, *H.* **181**, 145). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 52—53°.

12. ***Oxycarbonsäure*** $C_{18}H_{36}O_3$ ***aus Leichenwachs*** (E I 132). Ist vermutlich ι-Oxy-stearinsäure, der etwas ϑ-Oxy-stearinsäure beigemengt ist (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 525).

13. ***Oxycarbonsäure*** $C_{18}H_{36}O_3$ ***aus Casein.*** Das Mol.-Gew. ist nach RAST bestimmt worden (KON, FUNK, *Biochem. J.* **18**, 1239). — *B.* Durch Verseifen des im Casein vorkommenden Anhydrids $C_{36}H_{70}O_5$ (s. u.) mit 20%iger alkoholischer Kalilauge (K., F.). — Plättchen (aus 70%igem Alkohol und Benzol). F: 57,5—58°; wird bei 55,5° wieder fest. In Alkohol leichter löslich als das Anhydrid.

Anhydrid $C_{36}H_{70}O_5$ **einer Oxycarbonsäure** $C_{18}H_{36}O_3$. Das Mol.-Gew. ist nach RAST bestimmt worden (KON, FUNK, *Biochem. J.* **18**, 1239). — *V.* In Casein (K., F., *Biochem. J.* **18**, 1238). — *Darst.* Aus Casein durch Extrahieren mit siedendem Alkohol (K., F.). — Krystalle (aus Äther und Essigester). F: 55—55,5°; wird bei 44,5° fest. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Reagiert neutral. — Liefert bei der Hydrolyse mit 20%iger alkoholischer Kalilauge eine Oxycarbonsäure $C_{18}H_{36}O_3$ (s. o.).

19. 18-Oxy-octadecan-carbonsäure-(1), σ-Oxy-nonadecylsäure, ω-Oxy-nonadecylsäure $C_{19}H_{38}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{18}\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Heptadecan-dicarbonsäure-(1.17)-dimethylester mit Natrium und Alkohol, neben Nonadecandiol-(1.19) (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 489). — Nadeln (aus Essigester). F: 91—91,5°. Löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Essigester, unlöslich in Petroläther.

18-Acetoxy-octadecan-carbonsäure-(1) $C_{21}H_{40}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{18}\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Petroläther + wenig Benzol oder aus Essigester). F: 70—70,2° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 489). $Kp_{2,5}$: 225—229°. Löslich in Äther, Benzol und Alkohol, ziemlich schwer löslich in Essigester, unlöslich in Petroläther.

18-Oxy-octadecan-carbonsäure-(1)-methylester $C_{20}H_{40}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{18}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von 18-Oxy-octadecan-carbonsäure-(1) mit methylalkoholischer Salzsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 489). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65,6—66°.

20. 19-Oxy-nonadecan-carbonsäure-(1), τ-Oxy-arachinsäure, ω-Oxy-arachinsäure $C_{20}H_{40}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{19}\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Octandicarbonsäure-(1.18)-dimethylester mit Natrium und Alkohol, neben Eikosandiol-(1.20) (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 490). — Nadeln (aus Essigester). F: 97,4—97,8°.

ω-Acetoxy-arachinsäure $C_{22}H_{42}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{19}\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Essigester). F: 77° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 490). Kp_3: 235—240°.

ω-Oxy-arachinsäure-methylester $C_{21}H_{42}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{19}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Aufbewahren von ω-Oxy-arachinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (CHUIT; HAUSSER, *Helv.* **12**, 490). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 68—68,5°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer löslich in heißem Petroläther.

21. 20-Oxy-eikosan-carbonsäure-(1) $C_{21}H_{42}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{20}\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Nonadecan-dicarbonsäure-(1.19)-dimethylester mit Natrium und Alkohol, neben Heneikosandiol-(1.21) (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 490). — Krystalle (aus Benzol, Chloroform oder Essigester). F: 92,5—93°.

20-Acetoxy-eikosan-carbonsäure-(1) $C_{23}H_{44}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot[CH_2]_{20}\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Essigester). F: 73,8—74,2° (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 490). Kp_3: 239—242°.

20-Oxy-eikosan-carbonsäure-(1)-methylester $C_{22}H_{44}O_3 = HO\cdot[CH_2]_{20}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus 20-Oxy-eikosan-carbonsäure-(1) und methylalkoholischer Salzsäure (CHUIT, HAUSSER, *Helv.* **12**, 490). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 70—71°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer löslich in heißem Petroläther.

22. Oxy-carbonsäuren $C_{22}H_{44}O_3$.

1. ***1-Oxy-heneikosan-carbonsäure-(1), α-Oxy-behensäure*** $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{19}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 368; E I 133). Bactericide Wirkung des Natriumsalzes: EGGERTH, *J. exp. Medicine* **50**, 299; *C.* **1929** II, 2212.

2. ***12(oder 13)-Oxy-heneikosan-carbonsäure-(1), μ(oder ν)-Oxy-behensäure*** $C_{22}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$.

13(oder 12)-Jod-12(oder 13)-oxy-heneikosan-carbonsäure-(1), ν(oder μ)-Jod-μ(oder ν)-oxy-behensäure $C_{22}H_{43}O_3I = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CHI\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CHI\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Erucasäure und Jod in verd. Alkohol (HOLDE, GORGAS, *B.* **58**, 1074; **59**, 113). — Ist bei —70° zu einer glasigen Masse erstarrt. F: 184—188° (Zers.). $D_4^{14,8}$: 1,1599. $n_D^{14,8}$: 1,4931. — $Ca(C_{22}H_{42}O_3I)_2$.

23. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{48}O_3$.

1. ***1-Oxy-trikosan-carbonsäure-(1), α-Oxy-lignocerinsäure*** $C_{24}H_{48}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{21}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-lignocerinsäure, Cerebronsäure, Phrenosinsäure*** $C_{24}H_{48}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{21}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 369; E I 133). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KLENK, *H.* **174**, 214; **179**, 312; LEVENE, TAYLOR, *J. biol. Chem.* **80**, 227, 609; H. THIERFELDER, E. KLENK, Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide [Berlin 1930], S. 29, 36. Cerebronsäure ist nach KLENK, DIEBOLD (*H.* **215** [1933], 79) einheitlich (vgl. a. KL., *J. biol. Chem.* **105** [1934], 467; KL., DITT, *J. biol. Chem.* **111** [1935], 749); TAYLOR, LEVENE (*J. biol. Chem.* **84**, 23; **102** [1933], 535) dagegen fassen die Cerebronsäure als

ein Gemisch mehrerer Oxysäuren auf (vgl. a. L., YANG, *J. biol. Chem.* **102**, 541; **111** [1935], 751). Durch neuere Untersuchungen von CHIBNALL, PIPER, WILLIAMS (*Biochem. J.* **30** [1936], 100), von ASHTON, ROBINSON, SMITH (*Soc.* **1936**, 283, 625) sowie von CROWFOOT (*Soc.* **1936**, 716), die sich auf Röntgenanalysen von Cerebronsäure, deren Oxydationsprodukten, von synthetischen normalen Fettsäuren in Betracht kommender Kettenlängen und deren Gemischen, auf die Ermittlung der Schmelzpunktskurven dieser Gemische und der Mischschmelzpunkte synthetischer Säuren mit Oxydationsprodukten der Cerebronsäure erstreckten, scheint die Cerebronsäure aus mehreren homologen α-Oxysäuren mit normaler geradzahliger Kohlenstoffkette etwa von C_{22} bis C_{26} bei starkem Überwiegen von α-Oxy-tetrakosansäure zu bestehen; vgl. hierzu auch A. MÜLLER, *B.* **72** [1939], 615; KLENK, CLARENZ, *H.* **257** [1939], 268.

B. Zur Bildung durch Kochen von Phrenosin mit alkoh. Schwefelsäure vgl. LEVENE, TAYLOR, *J. biol. Chem.* **52**, 234; **80**, 228; KLENK, *H.* **166**, 279. Bei der Einw. von Wasserstoff auf α-Oxy-nervonsäure (Syst. Nr. 224) in Alkohol bei Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und einer Spur Gummi arabicum bei 60—70° unter $^1/_2$ Atm. Überdruck (KL., *H.* **174**, 220). — F: 100—101° (KL., *H.* **174**, 221), 99,5—100,5° (L., T., *J. biol. Chem.* **80**, 228). $[\alpha]_D^{17}$: +3,4° (Pyridin; c = 6); $[\alpha]_D^{19}$: +3,3° (Pyridin; c = 6) (KL., *H.* **174**, 220, 221); $[\alpha]_D^{25}$: +4,7° (Pyridin; c = 3) (L., T., *J. biol. Chem.* **80**, 228); $[\alpha]_D^{50}$: —1,8° (Chloroform; c = 5) (KL.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton n-Trikosansäure $C_{23}H_{46}O_2$ neben kleinen Mengen von höheren (?) und niedrigeren Homologen (KL., *H.* **174**, 215, 222; KL., DIEBOLD, *H.* **215** [1933], 85; L., T., *J. biol. Chem.* **52**, 236; **80**, 228; T., L., *J. biol. Chem.* **84**, 23; CHIBNALL, PIPER, WILLIAMS, *Biochem. J.* **30** [1936], 108). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von rotem Phosphor im Autoklaven auf 120—125° erhält man Lignocerinsäure und ein Produkt vom Schmelzpunkt 48—50° (KL., *H.* **179**, 316).

b) ***Inaktive α-Oxy-lignocerinsäure*** $C_{24}H_{48}O_3$ (E I 133). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die bei Lignocerinsäure (E II **2**, 379) zitierte Literatur. — *B.* Aus α-Brom-lignocerinsäure (E I **2**, 182) beim Erwärmen mit 12%iger Natronlauge auf dem Wasserbad (LEVENE, TAYLOR, *J. biol. Chem.* **52**, 232; T., L., *J. biol. Chem.* **80**, 612). — Krystalle (aus Aceton). F: 91—92° (korr.) (L., T.), 94—95° (korr.) (T., L.).

Äthylester $C_{26}H_{52}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{21}\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 57,5—59° (TAYLOR, LEVENE, *J. biol. Chem.* **80**, 612).

2. ***21-Oxy-trikosan-carbonsäure-(1), Phellonsäure*** $C_{24}H_{48}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{20}\cdot CO_2H$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. DRAKE, CARHART, MOZINGO, *Am. Soc.* **63** [1941], 617. — *B.* Beim Erhitzen von Eichenkork (aus Quercus suber L.) (KÜGLER, *Ar.* **222**, 227; *J.* **1884**, 1461; GILSON, *La cellule* **6** [1890], 78), von Ulmenkork (aus Ulmus campestris var. suberosa) (GI., *La cellule* **6**, 94) und von Holunderkork (SCURTI, TOMMASI, *G.* **46** II, 161) mit alkoh. Kalilauge, neben anderen Produkten. — *Darst.* Man extrahiert Korkmehl nacheinander mit Benzol, Alkohol, Soda-Lösung und $NaHSO_3$-Lösung (v. SCHMIDT, *M.* **25**, 277) oder besser mit Na_2SO_3-Lösung, Wasser und Alkohol (ZETZSCHE, SONDEREGGER, *Helv.* **14** [1931], 633, 636; ZETZSCHE in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, 3. Bd., 1. Hälfte [Wien 1932], S. 222, 228) und verseift dann mit siedender alkoholischer Kalilauge oder Natronlauge. Reinigung: v. SCH., *M.* **25**, 279; Z., BÄHLER, *Helv.* **14** [1931], 642. — Krystalle. F: 96° (KÜ.); 95—96° (GI., *La cellule* **6**, 83). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (KÜ.; GI.), ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig (v. SCH., *M.* **25**, 280). — Zur Bildung eines „Anhydrids" (?) durch langdauerndes Erhitzen unter Luftausschluß auf 180° oder mit rauchender Salzsäure auf 100° vgl. GILSON, *La cellule* **6**, 83; v. SCHMIDT, *M.* **31**, 348; ZETZSCHE, ROSENTHAL, *Helv.* **10**, 372. Die Kalischmelze liefert Phellogensäure (E II **2**, 629) (v. SCH., *M.* **25**, 284). Bei längerem Kochen mit konz. Salpetersäure bildet sich Korksäure (v. SCH., *M.* **25**, 289). Bei 24-stdg. Erhitzen mit einem Gemisch von 1 Teil konz. Salpetersäure und 4 Tln. Eisessig auf dem Wasserbad entsteht nach v. SCHMIDT (*M.* **25**, 290) angeblich Isophellogensäure $C_{21}H_{40}O_4$, die jedoch nach ZETZSCHE, BÄHLER (*Helv.* **14**, 853) verunreinigte Phellogensäure gewesen sein dürfte. Kochen von Phellonsäure mit Jodwasserstoffsäure ergibt nach v. SCHMIDT (*M.* **25**, 293) nicht rein erhaltene „Jodphellansäure" (Krystalle aus Benzol); diese bildet beim Erwärmen mit Kalilauge oder Soda-Lösung Phellonsäure zurück und gibt beim Kochen mit Zink und alkoh. Salzsäure und Verseifen des entstandenen Äthylesters „Isophellonsäure" (Krystalle aus Benzol; F: 73°; Äthylester, Krystalle; F: 52—53°). — Eine von GILSON (*La cellule* **6**, 84, 102) für den mikrochemischen Nachweis angegebene Farbreaktion ist dafür ungeeignet (FRÄNKEL, FRIEDLÄNDER, *C.* **1899** I, **191**; v. SCHMIDT, *M.* **25**, 297; vgl. a. TUNMANN-ROSENTHALER, Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl. [Berlin 1931], S. 984). — Kaliumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol (GI., *La cellule* **6**, 87; v. SCH., *M.* **25**, 279). — Silbersalz. Färbt sich am Licht langsam violett (GI.). — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser und Alkohol (GI.).

Acetylphellonsäure $C_{26}H_{50}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{20} \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Phellonsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (v. SCHMIDT, *M.* **25**, 283). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°. [AMMERLAHN]

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_3H_4O_3$.

1. ***2-Oxy-äthen-carbonsäure-(1), β-Oxy-äthylen-α-carbonsäure, β-Oxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_3 = HO \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Formylessigsäure, Syst. Nr. 279.

β-Äthoxy-acrylsäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 370; E I 134). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 922,5 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* E I, 877).

β-Äthylmercapto-acrylsäure $C_5H_8O_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung von dl-Äthylsulfoxyd-bernsteinsäure auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (FITGER, *B.* **54**, 2955). — Nadeln (aus Wasser). F: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. — Die wäßr. Lösung spaltet beim Erwärmen leicht Äthylmercaptan ab.

2. ***1-Oxy-äthen-carbonsäure-(1), α-Oxy-äthylen-α-carbonsäure, α-Oxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_3 = CH_2{:}C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Brenztraubensäure, Syst. Nr. 279.

α-Methoxy-acrylsäure $C_4H_6O_3 = CH_2{:}C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Fructose mit Chlorameisensäuremethylester und Silberoxyd in trocknem Äthylacetat (ALLPRESS, HAWORTH, *Soc.* **125**, 1233). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 65—75°. — Reduziert Kaliumpermanganat-Lösung und Fehlingsche Lösung.

α-Methoxy-acrylsäure-methylester $C_5H_8O_3 = CH_2{:}C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 134). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 615,7 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* E I, 876).

α-Äthoxy-acrylsäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_2{:}C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 370; E I 134). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 925,3 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* E I, 877).

β.β-Dichlor-α-äthoxy-acrylsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3Cl_2 = CCl_2{:}C(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 135). Liefert beim Kochen mit Wasser Dichloracetaldehyd (KÖTZ, *J. pr.* [2] **103**, 235).

β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäure-amid $C_5H_5O_3NCl_2 = CCl_2{:}C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Eisessig und konz. Schwefelsäure auf β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäure-nitril (KÖTZ, *J. pr.* [2] **103**, 231). — Nadeln (aus Äther). F: 122—123°.

β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäure-nitril, Dichlorketen-acetylcyanhydrin $C_5H_3O_2NCl_2 = CCl_2{:}C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$ (E I 135). Wird in Äther in Gegenwart von Platinmohr durch Wasserstoff zu β.β-Dichlor-α-acetoxy-propionsäure-nitril reduziert (KÖTZ, *J. pr.* [2] **103**, 236). Gibt mit trocknem Chlorwasserstoff bei Luftausschluß unter Kühlung α.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propionsäure-nitril; erfolgt die Einw. in alkoh. Lösung, so erhält man das Hydrochlorid des α.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propioniminoäthyläthers. Liefert bei der Einw. von Eisessig und konz. Schwefelsäure β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäure-amid. Bei der Einw. von Wasser, Alkohol oder Anilin erfolgt Aufspaltung unter Bildung von Dichloressigsäure bzw. deren Äthylester oder Anilid.

2. Oxy-carbonsäuren $C_4H_6O_3$.

1. ***2-Oxy-propen-(1)-carbonsäure-(1), β-Oxy-crotonsäure*** $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot C(OH){:}CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Acetessigsäure, Syst. Nr. 280.

β-Äthoxy-crotonsäure-äthylester, O-Äthyl-enol-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 373; E I 135). F: 31,5° (GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 328). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der Flüssigkeit und der Lösung in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (quantitative Extinktionsmessung): MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 711, 712; der Lösungen in Hexan und Wasser (quantitative Extinktionsmessung): GR. Das Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung wird durch Zusatz von Alkali nicht verändert (GR.). — Liefert mit N-Brom-acetamid in Äther unter Eiskühlung γ-Brom-β-äthoxy-crotonsäure-äthylester (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* **54**, 480). — Reagiert heftig mit Kalium unter Bildung einer orangegelben, grün fluorescierenden Flüssigkeit (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 401).

β-Acetoxy-crotonsäure-äthylester, Acetyl-enol-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 373; E I 135). *B.* Durch Einw. von weniger als der berechneten Menge Acetylchlorid auf Natriumacetessigester in Äther (MINGASSON, *Bl.* [4] **45**, 716). — Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch. Kp_{10}: 90—91°. D^{17}: 1,0989. n_D^{17}: 1,4691.

γ-Brom-β-äthoxy-crotonsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Br = CH_2Br\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromierung von β-Äthoxy-crotonsäure-äthylester mit N-Brom-acetamid in Äther unter Eiskühlung (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* **54**, 480). — Hellgelbes Öl. $Kp_{0,1}$: 83°. — Entfärbt sofort Permanganat-Lösung und Brom. Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung. Kondensiert sich mit Thioharnstoff zu [2-Amino-thiazolyl-(4)]-essigsäure-äthylester.

β-[Carboxymethyl-mercapto]-crotonsäure $C_6H_8O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Behandeln von β-[Carboxymethyl-mercapto]-crotonsäure-dimethylester mit methylalkoholischer Kalilauge (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 21). Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Behandeln von β-[Carboxymethyl-mercapto]-crotonsäure-diäthylester mit methylalkoholischer Natronlauge und wäßr. Kalilauge (SCH., T., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 199—203° (je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens). Unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform, schwer löslich in Äther.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Würfel (aus Alkohol). F: 160—161° (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 22).

β-Methylmercapto-crotonsäure-methylester $C_6H_{10}O_2S = CH_3\cdot C(S\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Mercapto-crotonsäure-methylester (Syst. Nr. 280) durch Einw. von Natriumpulver in Äther und Umsetzung der entstandenen Natriumverbindung mit Methyljodid in der Kälte oder durch Einw. von Diazomethan in Äther (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 19). — Unangenehm riechende Nadeln (aus Petroläther) oder Blättchen (aus Alkohol). F: 58°. Kp_{12}: 117°. Löslich in Äther, Ligroin und Alkohol.

β-Äthylmercapto-crotonsäure-methylester $C_7H_{12}O_2S = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-isocrotonsäure-methylester und Natriumäthylmercaptid in Methanol unter Kühlung (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 386). — Ist wahrscheinlich ein Gemisch isomerer Formen. Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Kp_{14}: 116—132°. Löslich in Benzol, Benzin, Äther und Alkohol. — Reagiert heftig mit Kalium in Äther unter Bildung eines gelben, hygroskopischen Pulvers, das sich teilweise in Äther mit rötlichgelber Farbe löst und sich beim Erwärmen mit Benzol auf 55° zersetzt.

β-Äthylmercapto-crotonsäure-äthylester $C_8H_{14}O_2S = CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höhersiedende Form. *B.* Aus dem Gemisch der beiden β-Chlor-crotonsäure-äthylester und Natriumäthylmercaptid in Alkohol, neben der niedrigersiedenden Form (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 387). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{16}: 139—141°. In jedem Verhältnis mischbar mit Benzol, Benzin, Äther, Alkohol und Toluol. — Spaltet bei 238° Äthylmercaptan ab. Reagiert heftig mit Kalium in Äther unter Bildung eines ockerfarbenen Pulvers, das in Äther teilweise mit dunkelroter Farbe löslich ist.

b) Niedrigersiedende Form, β-Äthylmercapto-isocrotonsäure-äthylester. *B.* s. o. bei der höhersiedenden Form. — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp: 232° bis 236°; Kp_{16}: 127—129°; Kp_{14}: 125—126° (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 387). Ist in jedem Verhältnis mischbar mit Benzol, Benzin, Äther, Alkohol und Toluol. — Kaliumsalz. Ockerfarbenes Pulver (SCH., V.).

β-Acetylmercapto-crotonsäure-äthylester $C_8H_{12}O_3S = CH_3\cdot C(S\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Mercapto-crotonsäure-äthylesters und Acetylchlorid in siedendem Äther (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 15). — Kp_{12}: 132—133°.

β-[Carbäthoxy-mercapto]-crotonsäure-äthylester $C_9H_{14}O_4S = CH_3\cdot C(S\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Mercapto-crotonsäure-äthylesters und Chlorameisensäureäthylester in Äther (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 14). — Kp_{11}: 148—150°.

β-[Carboxymethyl-mercapto]-crotonsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_4S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des β-Mercapto-crotonsäure-äthylesters und Chloressigsäureäthylester bei Siedetemperatur (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 15). — Krystalle (aus Petroläther). F: 45°. Kp_{10}: 168—178°.

α.α'-Dimethyl-divinylsulfid-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester, β.β'-Thio-di-crotonsäure-diäthylester, „β.β'-Sulfid-di-crotonsäure-diäthylester" $C_{12}H_{18}O_4S = S[C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (E I 136). *B.* Entsteht neben β-Mercapto-crotonsäure-äthylester

aus 1 Mol β-Chlor-isocrotonsäure-äthylester und 3 Mol Natriumhydrosulfid durch Kochen in alkoh. Lösung in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 7). — Dikaliumsalz. Dunkelweinroter Niederschlag. Teilweise löslich in Äther mit dunkelroter Farbe (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 402).

2. ***3-Oxy-propen-(1)-carbonsäure-(1), γ-Oxy-crotonsäure*** $C_4H_6O_3$ = HO·CH_2·CH:CH·CO_2H.

γ-Äthoxy-crotonsäure $C_6H_{10}O_3$ = C_2H_5·O·CH_2·CH:CH·CO_2H (H 376). *B.* Durch Oxydation von γ-Äthoxy-crotonaldehyd mit Silbernitrat und Bariumhydroxyd in wäßr. Lösung (FARMER, Mitarb., *Soc.* **1927**, 2953). In geringer Menge durch Ozonisieren von 1.6-Diäthoxy-hexadien-(2.4) in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser (F., Mitarb.). — Prismen (aus Petroläther). F: 45°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_3$.

1. ***1-Oxy-buten-(2)-carbonsäure-(1), α-Oxy-Δ^{β}-pentensäure, Angelactinsäure*** $C_5H_8O_3$ = CH_3·CH:CH·CH(OH)·CO_2H.

Angelactinsäurenitril, Crotonaldehydcyanhydrin C_5H_7ON = CH_3·CH:CH·CH(OH)·CN (H 378). *B.* Durch Behandlung von Crotonaldehyd mit reinem trocknem Cyanwasserstoff und einigen Tropfen Natronlauge (MOUREU, MURAT, TAMPIER, *Bl.* [4] **29**, 29). — Geruchlose Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp_{70}: 139°; Kp_{40}: 131°; Kp_{23}: 119°; Kp_{12}: 112°. D_0^0: 0,9813; D_4^{15}: 0,9675; D_4^{21}: 0,9633. n_D^{21}: 1,4460. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Färbt sich allmählich strohgelb und nimmt schwachen Geruch nach Cyanwasserstoff an. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck von 115° an in Crotonaldehyd und Cyanwasserstoff. Wird durch Wasser, Natronlauge oder Silbernitrat-Lösung langsam unter Bildung von Cyanwasserstoff zersetzt.

β-Chlor-angelactinsäure-nitril, α-Chlor-crotonaldehyd-cyanhydrin C_5H_6ONCl = CH_3·CH:CCl·CH(OH)·CN. *B.* Durch Behandlung von α-Chlor-crotonaldehyd mit reinem trocknem Cyanwasserstoff und einigen Tropfen Natronlauge (MOUREU, MURAT, TAMPIER, *Bl.* [4] **29**, 34). — Riecht schwach nach Blausäure. Kp_{26}: 137—138°. D_4^0: 1,2212; D_4^{15}: 1,2007; D_4^{21}: 1,1964. n_D^{21}: 1,4762. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

2. ***3-Oxy-buten-(1)-carbonsäure-(2), α-[α-Oxy-äthyl]-acrylsäure, β-Oxy-α-methylen-buttersäure, Plantenolsäure*** $C_5H_8O_3$ = CH_3·CH(OH)·C(:CH_2)·CO_2H. *V.* In den Samen von Plantago major L. var. asiatica Decne (OGATA, NISHIOJI, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 514, S. 6; *C.* **1925** I, 1751). — Reduziert Fehlingsche Lösung und gibt die Liebensche Jodoform-Reaktion. — $CuC_5H_6O_3$ + H_2O. Amorph. — $Ba(C_5H_7O_3)_2$ + 1,5H_2O. Amorph. — $PbC_5H_6O_3$. Amorph.

3. ***3-Oxy-buten-(2)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α-methyl-crotonsäure*** $C_5H_8O_3$ = CH_3·C(OH):C(CH_3)·CO_2H ist desmotrop mit α-Methyl-acetessigsäure, Syst. Nr. 281.

β-Acetoxy-α-methyl-crotonsäure-methylester, O-Acetyl-enol-α-methyl-acetessigsäure-methylester $C_8H_{12}O_4$ = CH_3·CO·O·C(CH_3):C(CH_3)·CO_2·CH_3. Diese Konstitution kommt vielleicht dem α-Methyl-α-acetyl-acetessigsäure-methylester (Syst. Nr. 287) zu (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3336).

4. 2-Oxy-penten-(3)-carbonsäure-(1), β-Oxy-Δ^{γ}-hexensäure, β-Oxy-Δ^{γ}-dihydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_3$ = CH_3·CH:CH·CH(OH)·CH_2·CO_2H.

Äthylester $C_8H_{14}O_3$ = CH_3·CH:CH·CH(OH)·CH_2·CO_2·C_2H_5 (H 379). *B.* Zur Bildung aus Crotonaldehyd und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink vgl. ZEMPLÉN, *B.* **56**, 687. — $Kp_{0,5}$: 86°. — Wird durch Benzopersäure in kaltem Chloroform zu β.γ.δ-Trioxy-n-capronsäure-äthylester oxydiert.

5. 2-Oxy-2-methyl-penten-(3)-carbonsäure-(1), β-Oxy-β-methyl-Δ^{γ}-hexensäure, β-Oxy-β-propenyl-buttersäure $C_7H_{12}O_3$ = CH_3·CH:CH·C(CH_3)(OH)·CH_2·CO_2H.

Äthylester $C_9H_{16}O_3$ = CH_3·CH:CH·C(CH_3)(OH)·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus Äthylidenaceton, Bromessigsäureäthylester und Zinkspänen in trocknem Benzol auf dem Wasserbad (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2029). — Kp_{12}: 89—93°. — Liefert bei der Destillation oder beim Erhitzen mit wasserfreiem Kaliumdisulfat und Verseifen des Reaktionsprodukts mit 15%iger alkoholischer Kalilauge neben anderen Produkten niedriger- und höherschmelzende β-Methylsorbinsäure (B., I.; vgl. KUHN, HOFFER, *B.* **65** [1932], 652, 653).

6. 2-Oxy-2-methyl-hexen-(5)-carbonsäure-(1), β-Oxy-β-methyl-Δ^{ε}-heptensäure, β-Oxy-β-methyl-δ-vinyl-n-valeriansäure $C_8H_{14}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 383). Liefert beim Erwärmen mit 2 Tln. Kaliumdisulfat auf 150° 2-Methyl-hexadien-(1.5)-carbonsäure-(1)-äthylester (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 378).

7. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$.

1. ***2-Oxy-2-methyl-hepten-(5)-carbonsäure-(1), β-Oxy-β-methyl-Δ^{ε}-octensäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch alkal. Verseifung des Äthylesters (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 380). — Nicht sehr angenehm riechende, dicke Flüssigkeit. Kp_{16}: 177—180°.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Butenyl-aceton und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 380). — Kp_{10}: 121—122°.

2. ***3-Oxy-3-methyl-hepten-(6)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.β-dimethyl-Δ^{ε}-heptensäure, β-Oxy-α.β-dimethyl-δ-vinyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 379). — Unangenehm riechendes, sehr zähflüssiges Öl. Kp_{18}: 175—176°. — Liefert beim längeren Kochen mit 2 Mol Acetanhydrid und 1 Mol wasserfreiem Natriumacetat und nachfolgenden kurzen Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1.2-Dimethyl-hexadien-(1.5)-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Zink auf ein Gemisch von Allylaceton und α-Brom-propionsäure-äthylester (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 378). — Ziemlich dickes Öl. Kp_{18}: 124—126°.

8. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***3-Oxy-3-methyl-octen-(6)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.β-dimethyl-Δ^{ε}-octensäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Butenyl-aceton und α-Brom-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Zink (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 380). — Kp_{20}: 139—142°.

2. ***2-Oxy-2.3-dimethyl-hepten-(5)-carbonsäure-(1), β-Oxy-β.γ-dimethyl-Δ^{ε}-octensäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-hepten-(5)-on-(2) und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 381). — Kp_{20}: 137—139°.

3. ***3-Oxy-3.4-dimethyl-hepten-(6)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.β.γ-trimethyl-Δ^{ε}-heptensäure, β-Oxy-α.β.γ-trimethyl-δ-vinyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-hexen-(5)-on-(2) (H **1**, 740) und α-Brom-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Zink (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 379). — Dicke Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch. Kp_{17}: 123—125°.

9. 3-Oxy-3.7-dimethyl-octen-(6)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.β.ζ-trimethyl-Δ^{ε}-octensäure $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 385). *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und α-Brom-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Zink (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 381). — Dickes Öl. Kp_{16}: 145°.

10. 15-Oxy-pentadecen-(6)-carbonsäure-(1), ω-Oxy-Δ^{ζ}-hexadecensäure, 16-Oxy-Δ^{7}-hexadecensäure, Ambrettolsäure $C_{16}H_{30}O_3 = HO\cdot[CH_2]_8\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *V.* Im Moschuskörner-Öl (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 903). — *B.* Beim Verseifen ihres Lactons (Syst. Nr. 2460) (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 449217; *C.* **1927** II, 2351; *Frdl.* **15**, 166). — Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 25° (K.). Leicht löslich in Alkohol,

ziemlich schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser (K.). Eine 25%ige Lösung ist opt.-inaktiv (K.). — Entfärbt Permanganat (K.). Geht beim Aufbewahren im Vakuum, beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Säuren unter Auftreten von Moschusgeruch in eine zähe gallertartige Masse über (K.). Liefert bei der Ozonisierung in mit Natronlauge neutralisierter wäßriger Lösung und Zersetzung des Ozonids mit Wasserdampf Pimelinaldehydsäure und ω-Oxynonylaldehyd (K.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig unter Druck 15-Oxy-pentadecan-carbonsäure-(1) (K.). Liefert beim Kochen mit Eisessig, Wasser und konz. Salzsäure 6.15 (oder 7.15)-Dioxy-pentadecan-carbonsäure-(1) (K.). — $Ba(C_{16}H_{29}O_3)_2$. Krystalle (aus heißem Alkohol). Schwer löslich in Wasser (K.).

11. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. ***11-Oxy-heptadecen-(8)-carbonsäure-(1), λ-Oxy-Δ^ϑ-octadecensäure, 12-Oxy-Δ^9-octadecensäure*** $C_{18}H_{34}O_3$ =

$CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C\cdot H$ / $H\cdot\overset{\|}{C}\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ und $H\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$ / $H\cdot\overset{\|}{C}\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

a) ***Niedrigschmelzende Form, Ricinusölsäure, Ricinolsäure*** $C_{18}H_{34}O_3$ = $C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 385; E I 137). *V.* Im Öl der Samen von Argemone mexicana L. (Stachelmohn) (IYER, SUDBOROUGH, AYYAR, *J. indian Inst. Sci.* **8**, 37; *C.* **1926** I, 1482). Zum Ricinolsäure-Gehalt des Ricinusöls vgl. EIBNER, MÜNZING, *Ch. Umschau Fette* **32**, 167; *C.* **1925** II, 1498. — *Darst.* Man fällt verseiftes Ricinusöl nach dreimaligem Aussalzen mit Bleiacetat, extrahiert das getrocknete Bleisalz mit 10% Benzol enthaltendem Äther, filtriert nach einigen Tagen einen geringfügigen Niederschlag ab, vertreibt das Lösungsmittel und zerlegt das zurückbleibende Bleisalz mit 10%iger Schwefelsäure; die Ricinolsäure wird mit Leichtbenzin aufgenommen, die Lösung eine Woche über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und eingedampft (PANJUTIN, Ж. **60**, 3; *C.* **1928** II, 747). Zwecks Reinigung erhitzt man die käufliche Säure mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad und zersetzt das Natriumsalz mit Salzsäure (SIGMUND, HAAS, *M.* **50**, 359). — Kp_9: 230—235° (S., H.). D^{15}: 0,940 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 10). Viscosität bei 20°: V., W. Doppelbrechung der rotierenden Flüssigkeit: V., W. Grenzflächenspannung gegen saure und alkalische Phosphat-Puffer-Lösungen: HARTRIDGE, PETERS, *Pr. roy. Soc.* [A] **101**, 363; *C.* **1923** I, 874. Grenzflächenspannung benzolischer Lösungen gegen Wasser und verd. Natronlauge: DUBRISAY, PICARD, *C. r.* **178**, 206; D., *Bl.* [4] **37**, 999, 1002; *Rev. gén. Colloïdes* **5**, 486; *C.* **1927** II, 396.

Gibt beim Destillieren ein Gemisch, das hauptsächlich eine Substanz mit konjugierten Doppelbindungen enthält (BÖESEKEN, *R.* **46**, 623). Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Korksäure und Azelainsäure (BAKER, INGOLD, *Soc.* **123**, 128; VERKADE, HARTMAN, COOPS, *R.* **45**, 383; V., *R.* **46**, 138; V., *R.* **46**, 200). Korksäure und Azelainsäure entstehen auch bei der Oxydation mit stark alkalischer Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (STOSIUS, WIESLER, *Bio. Z.* **111**, 4). Geschwindigkeit der Oxydation durch Peressigsäure: BÖESEKEN, SMIT, GASTER, *Pr. Akad. Amsterdam* **32**, 380; *C.* **1929** II, 716. Liefert bei der Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform unter Aufnahme von mehr als 1 Atom Sauerstoff ein zähes hellbraunes Öl, das beim Kochen mit wäßr. Kalilauge in niedrigerschmelzende ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure übergeht (BAUER, BÄHR, *J. pr.* [2] **122**, 205). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig entsteht Stearinsäure (SIGMUND, HAAS, *M.* **50**, 358). Die im Ricinusöl als Glycerid enthaltene Ricinolsäure geht bei der katalytischen Hydrierung des Öls in λ-Oxy-stearinsäure über (THOMS, DECKERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 22; *C.* **1921** I, 489). Zur Zersetzung von Natriumricinoleat durch Erhitzen mit Natronlauge vgl. a. BOEDTKER, *J. Pharm. Chim.* [7] **29**, 314; *C.* **1924** II, 172. Lagert in Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung im Dunkeln Rhodan an (KAUFMANN, *B.* **59**, 1391).

Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 955. Wirkung des Natriumsalzes auf Bakterientoxine: LARSON, EVANS, NELSON, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **22**, 194; *C.* **1926** II, 442; L., NELSON, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **22**, 357; *C.* **1926** I, 3244; L., HALVORSON, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **22**, 550; *C.* **1926** I, 3244; L., HANCOCK, EDER, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **22**, 552; *C.* **1926** I, 3244. — Zur p_H-Bestimmung wäßr. Lösungen von Alkalisalzen vgl. HALVORSON, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **22**, 358; *C.* **1926** I, 3441. Verhalten bei der Bestimmung der Jodzahl und Überjodzahl: MARGOSCHES, FRIEDMANN, TSCHÖRNER, *B.* **58**, 795. Direkte Bestimmung der Jodzahl des Natriumsalzes in verd. Alkohol: M., FUCHS, *B.* **60**, 991.

Natriumsalz. Darstellung aus Ricinolsäure: HALVORSON, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **22**, 553; *C.* **1926** I, 3219. Über Emulsionen vom Öl- in Wasser-Typus, die als Öl-Phase Lösungen von Phenol in Toluol und als Emulgierungsmittel ricinolsaures Natrium enthalten, vgl. VAN DER MEULEN, RIEMAN, *Am. Soc.* **46**, 876. Viscosität eines Gemisches von

Natriumricinolat und Natriumstearat in wäßr. Lösung: FREUNDLICH, JORES, *Koll. Beih.* **22**, 30; *C.* **1926** I, 3310. — Kupfersalz. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **8** [1914], 1166; *C.* **1925** I, 1557. — Nickelsalz. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 5; 15 *C.* **1925** I, 1674. — $Bi(C_{18}H_{33}O_3)_3$. Gelbliche, viscose, langsam erstarrende Flüssigkeit. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; schwer in Petroläther, Alkohol, Isoamylalkohol, Äther und Aceton; löslich in fetten Ölen (PICON, *Bl.* [4] **45**, 1060). Dissoziert vollständig in Methanol. — $BiO(C_{18}H_{33}O_3)$. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Methanol und Aceton; löslich in fetten Ölen (P.). — Basisches Eisen(III)-salz. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Methanol, Aceton, Petroläther und fetten Ölen, unlöslich in Wasser und Glycerin (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 488175; *C.* **1930** I, 3238; *Frdl.* **16**, 2555).

Ricinolsäureschwefelsäure, Ricinolschwefelsäure $C_{18}H_{34}O_6S = C_6H_{13}\cdot CH(O\cdot SO_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 387). *B.* Zur Bildung aus Ricinolsäure und Chlorsulfonsäure vgl. WINOKUTI, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 220 B; *C.* **1928** I, 1470. Entsteht auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Ricinolsäure (W., NISHIZAWA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 48 B; *C.* **1929** I, 2254). — Ist gegen Salzsäure bei 25° beständig, wird bei etwas höheren Temperaturen teilweise, bei 100° vollständig zersetzt (W., N., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 47 B; *C.* **1929** I, 2254). Wird durch wäßrige oder alkoholische Alkalilaugen bei 25° nicht verändert, bei 100° sehr langsam, aber vollständig zersetzt (W., N.). Setzt sich mit Natriumsulfat in Wasser zum sauren Natriumsalz um (N., W., KIKUTI, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 277 B; *C.* **1929** II, 3219). — $NH_4C_{18}H_{33}O_6S$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (N., W., K., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 278 B; *C.* **1929** II, 3220). — $NaC_{18}H_{33}O_6S$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (N., W., K.). — Neutrales Natriumsalz. Rhombisch (W., N., *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 48 B). — $KC_{18}H_{33}O_6S$. Sehr schwer löslich in Wasser (N., W., K.). — $Bi(C_{18}H_{33}O_6S)_3$. Fettige Masse. Löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Methanol, Alkohol, Isoamylalkohol und Aceton (PICON, *Bl.* [4] **45**, 1062). — $(BiO)_2C_{18}H_{32}O_6S$. Gelbliche Masse. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (P.).

Ricinolsäuremethylester $C_{19}H_{36}O_3 = C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 387; E I 138). Kp_{11}: 225—229° (korr.) (SIGMUND, HAAS, *M.* **50**, 364). — Bei Erhitzen auf Temperaturen bis zu 320° wird der unzersetzte Anteil mit unveränderter optischer Drehung wieder erhalten (PANJUTIN, Ж. **60**, 3, 5; *C.* **1928** II, 747). Die Spaltung in Önanthol und Undecylensäuremethylester (H 387) verläuft bei 120—170° und ca. 145 mm Druck fast quantitativ, wenn über mit Borax getränktem Bimstein destilliert wird (P.). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von aktivem Nickel unter ca. 12 Atm. Druck bei ca. 105° λ-Oxy-stearinsäuremethylester (BROCHET, *C. r.* **176**, 514; *Bl.* [4] **33**, 629).

Ricinolsäureäthylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 387; E I 138). D^{22}: 0,915 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 11). Viscosität bei 20°: V., W. Doppelbrechung der rotierenden Flüssigkeit: V., W. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol Oleinalkohol (SIGMUND, HAAS, *M.* **50**, 361).

Acetylricinolsäure-äthylester $C_{22}H_{40}O_4 = C_6H_{13}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 387). Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 209.

Acetylricinolsäure-butylester $C_{24}H_{44}O_4 = C_6H_{13}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 208.

Glycerin-stearat-diricinolat, Stearodiricinolein, Diricinoleostearin $C_{57}H_{106}O_8 = \{C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot O\}_2C_3H_5\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}$. *B.* Im Ricinusöl (EIBNER, MÜNZING, *Ch. Umschau Fette* **32**, 168; *C.* **1925** II, 1498). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 36,5—37°. D^{35}: 1,4715. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol.

Glycerintriricinolat, Triricinolein, Ricinolein $C_{57}H_{104}O_9 = \{C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot O\}_3C_3H_5$ (H 388; E I 139). *B.* Aus Ricinolsäure und Glycerin in Gegenwart von Twitchells Reagens bei 100° (OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 341; *C.* **1926** II, 2451). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 957. Nährwert für Ratten: O., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 342; *Bio. Z.* **177**, 164.

Glycerin-tris-acetylricinolat, Triacetylricinolein $C_{63}H_{110}O_{12} = \{C_6H_{13}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CO\cdot O\}_3C_3H_5$. *B.* Aus Acetylricinolsäure und Glycerin in Gegen-

wart von Twitchells Reagens bei 100° (OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 341; *C.* **1926** II, 2451). — Nährwert für Ratten: O., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 342; *Bio. Z.* **177**, 164.

Ricinolhydroxamsäure $C_{18}H_{35}O_3N = C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Ricinolsäureäthylester mit Hydroxylaminhydrochlorid in Natriumäthylat-Lösung (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1147). — Schuppen (aus Äther). F: 65°.

Acetylricinolhydroxamsäure-acetat $C_{22}H_{39}O_5N = C_6H_{13}\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Ricinolhydroxamsäure und 2 Mol Acetanhydrid in siedendem Aceton (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1147). — Öl. F: 6—8°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit Alkalicarbonat-Lösung und mit 10%iger Alkalilauge N.N'-Bis-[11-oxy-heptadecylen-(8)-yl-(1)]-harnstoff.

b) ***Hochschmelzende Form. Ricinelaidinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 388; E I 139). Liefert beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (BÖESEKEN, *R.* **46**, 623) oder im Vakuum Heptadecadien-(8.10)-carbonsäure-(1) (B., SMIT, GASTER, *Pr. Akad. Amsterdam* **32**, 378; *C.* **1929** II, 716). Geschwindigkeit der Oxydation durch Peressigsäure: B., S., G. Nimmt bei der Oxydation mit Benzopersäure mehr als 1 Atom Sauerstoff auf; das Reaktionsprodukt gibt beim Kochen mit wäßr. Kalilauge niedrigschmelzende $\vartheta.\iota.\lambda$-Trioxy-stearinsäure (BAUER, BÄHR, *J. pr.* [2] **122**, 206). Lagert in Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung im Dunkeln Rhodan an (KAUFMANN, *B.* **59**, 1391).

Ricinelaidinsäuremethylester $C_{19}H_{36}O_3 = C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. Liefert bei der Einw. von Perbenzoesäure in Chloroform ein Produkt, das bei der Verseifung zwei 11-Oxy-8.9-oxido-heptadecan-carbonsäuren-(1) mit den Schmelzpunkten 64° und 59° gibt; bisweilen entstehen daneben hochschmelzende und niedrigschmelzende $\vartheta.\iota.\lambda$-Trioxy-stearinsäure (BÖESEKEN, SMIT, GASTER, *Pr. Akad. Amsterdam* **32**, 379; *C.* **1929** II, 716).

Glycerin-dielaidat-ricinelaidat, Dielaidoricinelaidin $C_{57}H_{104}O_7 = C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot O\cdot C_3H_5(O\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CH_3)_2$. F: 54,5° (EIBNER, MÜNZING, *Ch. Umschau Fette* **32**, 169; *C.* **1925** II, 1498). Leicht löslich in Petroläther.

Glycerin-diricinelaidin, Diricinelaidin $C_{39}H_{72}O_7 = \{C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot O\}_2\cdot C_3H_5\cdot OH$ (H 389). Das H 389 beschriebene Präparat ist nach EIBNER, MÜNZING (*Ch. Umschau Fette* **32**, 168; *C.* **1925** II, 1498) ein vorwiegend Triricinelaidin enthaltendes Gemisch.

Glycerin-triricinelaidin, Triricinelaidin, „Ricinelaidin" $C_{57}H_{104}O_9 = \{C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot O\}_3\cdot C_3H_5$. *B.* Aus Ricinelaidinsäure und Glycerin in Gegenwart von Twitchells Reagens bei 100° (OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 340; *C.* **1926** II, 2451). — Krystalle. F: 64—65° (EIBNER, MÜNZING, *Ch. Umschau Fette* **32**, 169; *C.* **1925** II, 1498). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Petroläther. — Zum Nährwert für Ratten vgl. OZAKI.

c) ***Derivate der 11-Oxy-heptadecen-(8)-carbonsäuren-(1), deren sterische Zugehörigkeit fraglich ist.***

8.9-Dijod-11-oxy-heptadecen-(8)-carbonsäure-(1), Ricinstearolsäuredijodid, Dijodyl $C_{18}H_{32}O_3I_2 = C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CI:CI\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 388; E I 139). F: 71° bis 72° (ANONYMUS, *P.C.H.* **61**, 152; *C.* **1920** III, 80). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzin, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Alkalilaugen (ANON.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und wird beim Erwärmen unter Entwicklung von Joddämpfen braun (ANON.). Verflüchtigt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand unter Entwicklung von Joddämpfen und stearinähnlich riechenden Dämpfen (ANON.). Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel oder Palladium entsteht eine bei 52—53° schmelzende Substanz (TANAKA, *Ch. Z.* **48**, 25, 26; *C.* **1924** I, 1878). — Physiologisches Verhalten und therapeutische Anwendung: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 964. — Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 108.

2. ***Oxy-carbonsäure*** $C_{18}H_{34}O_3$ ***aus Mutterkornöl*** („Oxyölsäure"). *V.* Im fetten Öl des Mutterkorns (Secale cornutum); Isolierung erfolgt durch Verseifung, Behandlung der ungesättigten Fettsäuren mit Brom in Eisessig + Äther und Entbromung des in Petroläther unlöslichen flüssigen Dibromids mit Zinkspänen bei Gegenwart von Platinchlorwasserstoffsäure in siedendem Alkohol (MATTHES, SCHÜTZ, *Ar.* **1927**, 541, 545). — Gelbbraune, zähflüssige Masse. n_D^{20}: 1,4721; n_D^{45}: 1,4684. Löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

12. 1-Oxy-n-trikosen-(14)-carbonsäure-(1), α-Oxy-nervonsäure $C_{24}H_{46}O_3$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KLENK, *H.* **174**, 217. — *B.* Beim Kochen des aus Menschengehirn erhaltenen Cerebrosidgemenges mit 10%iger methylalkoholischer Schwefelsäure und nachfolgenden Verseifen des neben anderen Produkten entstandenen Esters mit 0,5 n-methylalkoholischer Natronlauge (K., *H.* **157**, 293; *H.* **166**, 282). — Nadeln (aus 75%igem Alkohol). F: 65° (K., *H.* **157**, 298). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Alkohol und Aceton, schwerer in Petroläther (K., *H.* **157**, 297). $[\alpha]_D^{15}$: —3° (Chloroform; c = 7), $[\alpha]_D^{15}$: +3,1° (Pyridin; c = 7) (K., *H.* **166**, 284). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium in Alkohol bei 60—70° unter $^1/_2$ Atm. Überdruck Cerebronsäure (K., *H.* **174**, 220). Gibt beim Ozonisieren in Chloroform und Erwärmen des Ozonids mit Wasser Pelargonsäure; beim Oxydieren der ätherlöslichen Spaltprodukte mit Kaliumpermanganat in Aceton entsteht Dodecan-dicarbonsäure-(1.12) (K., *H.* **174**, 226). — Natriumsalz. Spieße (aus Methanol). Löslich in warmem Wasser (K., *H.* **157**, 297). — Bleisalz. Unlöslich in siedendem Äther (K., *H.* **157**, 298).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. 3-Oxy-butin-(1)-carbonsäure-(1), [α-Oxy-äthyl]-propiolsäure $C_5H_6O_3$ = $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C\vdots C\cdot CO_2H$.

3-Äthoxy-butin-(1)-carbonsäure-(1) $C_7H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C\vdots C\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Magnesiumbromid-Verbindung des γ-Äthoxy-α-butins durch Einw. von Kohlendioxyd und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Salzsäure (GRARD, *C. r.* **189**, 542; *A. ch.* [10] **13**, 356). — Flüssigkeit. Kp_4: 107—108°. D_4^{22}: 1,0514. n_D^{22}: 1,458. — Zersetzt sich oberhalb 200° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Das Kaliumsalz gibt mit Silbernitrat-Lösung einen Niederschlag, der unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Silbersalz des γ-Äthoxy-α-butins übergeht. Beim Kochen mit Kupfersulfat-Lösung erhält man das Dikupfersalz des β-Oxy-γ-äthoxy-α-butylens. Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Äthyljodid und Alkohol den Äthylester. — $KC_7H_9O_3$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht hygroskopisch.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C\vdots C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Äthoxy-butin-(1)-carbonsäure-(1) bei der Einw. von Äthyljodid und Alkohol (GRARD, *C. r.* **189**, 543; *A. ch.* [10] **13**, 359). Entsteht auch bei der Einw. von Diäthylcarbonat auf die Magnesiumbromid-Verbindung des γ-Äthoxy-α-butins (G.). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_3: 68—70°. D^{22}: 0,9842. n_D^{22}: 1,444.

2. 11-Oxy-heptadecin-(8)-carbonsäure-(1), λ-Oxy-stearolsäure, Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C\vdots C\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 391; E I 140). Liefert mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig bei 70—100° das Quecksilber(II)-salz der λ-Oxy-ι-oxo-ϑ.ϑ-bis-[acetoxymercuri]-stearinsäure (MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2265). [GOTTFRIED]

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_4$.

1. α.β-Dioxy-propionsäure, Glycerinsäure $C_3H_6O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Glycerinsäure, l(+)-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ (H 392; E I 141). Zur Konfiguration der opt.-akt. Glycerinsäuren vgl. FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1340; FR., *Naturwiss.* **16** [1928], 585; K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 668, 675; KUHN, *Ph. Ch.* [B] **31** [1936], 23; *Naturwiss.* **26** [1938], 289, 305; vgl. a. WOHL, SCHELLENBERG, *B.* **55**, 1405; CLOUGH, *Soc.* **127**, 2808. — *B.* Beim Erwärmen von rechtsdrehender α.β-Dibrom-propionsäure in wäßr. Lösung mit überschüssigem Silberoxyd (KARRER, KLARER, *Helv.* **7**, 931). Durch Einw. von

Bac. Fitzianus, Bac. coli communis, Bac. acidi lactici Hueppe, Bac. pyocyaneus β, Aspergillus niger und Macrosporus auf dl-Glycerinsäure (CONDELLI, *C.* **51** II, 314). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Glucose in gesättigter Calciumhydroxyd-Lösung mit Luftsauerstoff (POWER, UPSON, *Am. Soc.* **48**, 196, 200) oder mit Kupfercarbonat in Natriumcarbonat-Lösung (JENSEN, U., *Am. Soc.* **47**, 3019, 3022). — Bei der Vergärung des Calciumsalzes mit Bac. lactis aerogenes bei Gegenwart von Natriumsulfit entsteht Acetaldehyd (NAGAI, *Bio. Z.* **141**, 268). — $Ca(C_3H_5O_4)_2$ + aq (H 392; E I 141). Krystallisiert nach JENSEN, UPSON (*Am. Soc.* **47**, 3022) mit 1 H_2O. F: 136° (ANDERSON, *Am.* **42** [1909], 423), 137° (J., U.).

b) ***Linksdrehende Glycerinsäure, d(—)-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$ (H 395; E I 141). *B.* Das Bariumsalz entsteht bei der Oxydation von d(+)-Glycerinaldehyd (E I 1, 427; vgl. E II 1, 888) mit gefälltem gelbem Quecksilber(II)-oxyd und Barytwasser (WOHL, SCHELLENBERG, *B.* **55**, 1408). Aus opt.-akt. Diphosphoglycerinsäure (s. u.) durch tagelanges Behandeln mit 5%iger Schwefelsäure bei 100° (GREENWALD, *J. biol. Chem.* **63**, 344; JOST, *H.* **165**, 176; vgl. a. POSTERNAK, *C. r. Soc. Phys. Genève* **43** [1926], 17). Neben anderen Produkten beim Behandeln von d-Glucose mit Kupfercarbonat in Natriumcarbonat-Lösung bei 100° (JENSEN, UPSON, *Am. Soc.* **47**, 3019, 3022). — Zur Linksdrehung in wäßr. Lösung vgl. G., *J. biol. Chem.* **63**, 347. — $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$ (H 395). F: 138° (ANDERSON, *Am.* **42** [1909], 422). $[\alpha]_D^{20}$ (wasserfrei): $-13,3°$ (Wasser; c = 4,5) (J., U., *Am. Soc.* **47**, 3023). — $Ba(C_3H_5O_4)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Plättchen (aus verd. Alkohol). Bräunt sich schwach beim Erhitzen auf 100° (G., *J. biol. Chem.* **63**, 344). $[\alpha]_D^{25}$: $+12,2°$ (c = 9,4) (G., *J. biol. Chem.* **63**, 347).

c) ***Optisch-aktive Glycerinsäure-Derivate ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

Optisch-aktive Glycerinsäure-α(oder β)-phosphorsäure, optisch-aktive α(oder β)-Phosphoglycerinsäure $C_3H_7O_7P = HO\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot PO(OH)_2]\cdot CO_2H$ oder $(HO)_2PO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) Präparat aus dl-α(oder β)-Phosphoglycerinsäure. *B.* Durch Zerlegung von dl-α(oder β)-Phosphoglycerinsäure mit Brucin (NEUBERG, WEINMANN, VOGT, *Bio. Z.* **199**, 251; V., *Bio. Z.* **211**, 8). — $[\alpha]_D$: $+2,4°$ (in fast neutraler wäßriger Lösung; c = 7) (V., *Bio. Z.* **211**, 9). Veränderungen der Drehung in bromwasserstoffsaurer Lösung: N., W., V.; V. — $BaC_3H_5O_7P$ (bei 110°) (N., W., V.; V.).

b) Präparat aus Blut. Zum Vorkommen im Blut vgl. PASQUALIS, *Ann. chim. Farmacol.* **20** [1894], 152; POSTERNAK, *C. r. Soc. Phys. Genève* **43** [1926], 18; *C. r.* **187**, 1166; RAPOPORT, *Bio. Z.* **289** [1937], 290, 417.

Optisch-aktive Glycerinsäure-diphosphorsäure, optisch-aktive Diphosphoglycerinsäure $C_3H_8O_{10}P_2 = (HO)_2PO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH[O\cdot PO(OH)_2]\cdot CO_2H$. *V.* Im Blut von Menschen, Schweinen (GREENWALD, *J. biol. Chem.* **63**, 340), Pferden (POSTERNAK, *C. r. Soc. Phys. Genève* **43** [1926], 17; *C. r.* **187**, 1166; JOST, *H.* **165**, 173) und Hunden (G., *J. biol. Chem.* **63**, 340; P., *C. r. Soc. Phys. Genève* **43**, 18), größtenteils in den roten Blutkörperchen (J., *H.* **165**, 178). Zum Vorkommen im Blutserum vgl. MACHEBOEUF, *Ann. Inst. Pasteur* **41**, 1043; *C.* **1927** II, 2553. — *B.* Bei der Glykolyse im Blut von Menschen und Hunden (J., *H.* **165**, 195; RAPOPORT, *Bio. Z.* **289** [1937], 290, 406). — Gewinnung aus Blut über das Bariumsalz: G., *J. biol. Chem.* **63**, 342; J., *H.* **165**, 173; zur Reinheit der hierbei erhaltenen Präparate vgl. MEYERHOF, KIESSLING, *Bio. Z.* **276** [1935], 250. Reinigung: K., *Bio. Z.* **273** [1934], 105. — Hygroskopischer Sirup (JOST, *H.* **165**, 177). $[\alpha]_D^{20}$: $+4,8°$ (Wasser) (M., K., *Bio. Z.* **276**, 250). Leicht löslich in Alkohol (J., *H.* **165**, 177). — Sehr widerstandsfähig gegen Säuren; wird erst durch tagelanges Behandeln mit 5%iger Schwefelsäure bei 100° in d(—)-Glycerinsäure und Phosphorsäure gespalten (G., *J. biol. Chem.* **63**, 341, 344; J., *H.* **165**, 176; vgl. a. POSTERNAK, *C. r. Soc. Phys. Genève* **43**, 17). Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Ammoniak im Alkohol Nadeln, die wahrscheinlich das Ammoniumsalz des Diphosphoglycerinsäure-amids darstellen (J., *H.* **165**, 176). — Wird in erheblichem Maße von Nierenphosphatase gespalten (J., *H.* **165**, 207), weniger von Phosphatasen anderer Warmblüterorgane (J.; vgl. a. BODANSKY, BAKWIN, *J. biol. Chem.* **104** [1934], 747). Beeinflussung der Spaltung mit Nierenphosphatase durch die Wasserstoffionenkonzentration und durch Calciumionen: J., *H.* **165**, 210. — Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser, die Erdalkali- und Schwermetallsalze sind unlöslich in Wasser (J., *H.* **165**, 178; VOGT, *Bio. Z.* **211**, 7). Zur Zusammensetzung von Calcium-, Barium-, Silber- und Kupfersalzen vgl. POSTERNAK, *C. r. Soc. Phys. Genève* **43**, 17. — $Ba_5(C_3H_3O_{10}P_2)_2$(?) + H_2O. Wird aus der sauren Lösung des Pentabariumsalzes durch Alkohol gefällt (GREENWALD, *J. biol. Chem.* **63**, 343, 345). Leicht löslich in sehr verd. Salzsäure (G.). —

$Ba_5(C_3H_3O_{10}P_2)_2(?) + 3H_2O$. Leicht löslich in sehr verd. Salzsäure (G.). — **Brucinsalz.** Nadeln. Sintert bei 160—170° und schmilzt bei 170—178° (J., *H.* **165**, 175, 177).

Optisch-aktive β.β'-Dioxy-diäthyldisulfid-β.β'-dicarbonsäure, Disulfid einer optisch-aktiven α-Oxy-β-mercapto-propionsäure $C_6H_{10}O_6S_2 = S_2[CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H]_2$ (H 397; E I 142). Reinheit fraglich. Zur Bildung aus Cystin durch Einw. von salpetriger Säure vgl. WESTERMAN, ROSE, *J. biol. Chem.* **79**, 414. — Amorph. Schmilzt unscharf bei 85—90°. $[\alpha]_D^{25}$: —11,3° (Aceton; p = 2); —15,6° (Essigester; p = 2). — Wird im Organismus des Kaninchens nach Verfütterung oder subcutaner Injektion oxydiert (W., R., *J. biol. Chem.* **79**, 426).

d) ***Inaktive α.β-Dioxy-propionsäure, dl-Glycerinsäure*** $C_3H_6O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 395; E I 141). *B.* Bei der Dismutation von Glycerinaldehyd in wäßr. Lösung durch Palladiumschwarz (LEBEDEW, *H.* **132**, 291). Bei der Oxydation von dl-Glycerinaldehyd mit gefälltem gelbem Quecksilber(II)-oxyd und Barytwasser (WOHL, SCHELLENBERG, *B.* **55**, 1407). Aus dl-α(oder β)-Phosphoglycerinsäure beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure und bei der Einw. von Takaphosphatase oder von Phosphatase aus Schweineniere (VOGT, *Bio. Z.* **211**, 11). — Zur Darstellung durch Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (H **3**, 395) vgl. KILIANI, *B.* **54**, 465. — Die bei 35° zur Sirupkonsistenz eingedickte wäßr. Lösung liefert bei 8-tägiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,54) bei Zimmertemperatur Tartronsäure und geringere Mengen Oxalsäure (KI., *B.* **54**, 466) sowie wahrscheinlich Mesoxalsäure (KI., *B.* **56**, 2024 Anm. 16). Oxydation mit Sauerstoff oder Luft in Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-salzen bei 35°: WIELAND, FRANKE, *A.* **464**, 154.

Glycerinsäure wird entgegen älteren Angaben (E I 141; vgl. a. LEBEDEW, *H.* **132**, 287) von Hefe nicht vergoren (KOSTYTSCHEW, JEGOROWA, *H.* **181**, 272; v. SCHOENEBECK, *Bio. Z.* **276** [1935], 421). Hemmt die Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure in Gegenwart eines Enzympräparats aus Acetonhefe (BERNHEIM, *Biochem. J.* **22**, 1186). Oxydation durch ein Enzympräparat aus Hefe in Gegenwart von Methylenblau und Hemmung dieser Reaktion durch Toluol: BE. Vergärung zu Citronensäure und anderen Produkten durch Aspergillus fumaricus: SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 144. Nach der Vergärung mit Bac. Fitzianus, Bac. coli communis, Bac. acidi lactici Hueppe, Bac. pyocyaneus β, Aspergillus niger und Macrosporus bei 26—27° bleibt l(+)-Glycerinsäure zurück (CONDELLI, *G.* **51** II, 312); analoge Zersetzungen durch Pilze und Bakterien s. H **3**, 392 im Artikel rechtsdrehende Glycerinsäure. Liefert bei der Einw. von Bac. coli und Bac. paratyphi B Acetaldehyd, Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasserstoff (DE GRAAFF, LE FÈVRE, *Bio. Z.* **155**, 318, 320; vgl. a. QUASTEL, *Biochem. J.* **19**, 643). Wird auch von Bac. paratyphi und Bac. enteritidis angegriffen (WAGNER, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **90**, 61; *C.* **1920** III, 100). Reduktion von Methylenblau durch dl-Glycerinsäure in Gegenwart von Bac. coli unter verschiedenen Bedingungen: QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 525, 530; QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **22**, 695, 697; in Gegenwart einer Dehydrase aus Gurkensamen: THUNBERG, *Bio. Z.* **206**, 111. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 965; vgl. a. ARIYAMA, TAKAHASI, *Bio. Z.* **216**, 274. — Versetzt man 1 Vol. wäßr. Glycerinsäure-Lösung mit 4 Vol. konz. Schwefelsäure und 0,1 Vol. einer 0,5%igen alkoholischen Carbazol-Lösung und erwärmt 10 Min. auf dem Wasserbad, so entsteht eine grüne Färbung; erwärmt man wäßr. Glycerinsäure und Schwefelsäure in obigen Mengenverhältnissen erst für sich und nach dem Erkalten weiterhin 10 Min. mit alkoh. Carbazol-Lösung, so erhält man eine blaue Färbung (DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 79).

Calciumglycerat $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Rauten oder Tafeln (KILIANI, *B.* **54**, 465). — Quecksilber(I)-glycerat. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser (WOHL, SCHELLENBERG, *B.* **55**, 1406). Ist gegen Wärme und Licht empfindlich und färbt sich bald gelbgrau bis schwarz. — Wismutsalz. Amorph. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Essigsäure und Alkalien (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3; *C.* **1927** II, 1729). Ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren gespalten. Wirkung auf Mäusespirochäten: BR., Mitarb.

Inaktive Glycerinsäure-α(oder β)-phosphorsäure, dl-α(oder β)-Phosphoglycerinsäure $C_3H_7O_7P = HO \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot PO(OH)_2] \cdot CO_2H$ oder $(HO)_2PO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Glycerinsäure beim Erwärmen mit Metaphosphorsäureäthylester und Erhitzen des entstandenen nicht näher beschriebenen dl-Glycerinsäure-α(oder β)-phosphorsäureäthylesters mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak; isoliert als Bariumsalz (NEUBERG, WEINMANN, VOGT, *Bio. Z.* **199**, 250; V., *Bio. Z.* **211**, 3, 6). — Sirup. — Veränderungen des Bariumsalzes in bromwasserstoffsauren Lösungen: V., *Bio. Z.* **211**, 5. Wird beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure allmählich hydrolysiert (V.). Takaphosphatase spaltet in dl-Glycerinsäure und Phosphorsäure; wird auch von Nierenphosphatase gespalten (V.). — Löslichkeit der Erdalkali- und Schwermetallsalze in Wasser: V., *Bio. Z.* **211**, 7. — $BaC_3H_5O_7P$ (bei 110°). Amorph (N., W., V.; V.). Schwer löslich in Wasser (V.). — $BaC_3H_5O_7P + H_2O$ (bei 56°). Krystalle. Zersetzt sich bei höherer Temperatur (V., *Bio. Z.* **211**, 6). Schwer löslich in Wasser.

dl-Glycerinsäureäthylester $C_5H_{10}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 397; E I 142). — Wismutsalz. Amorph. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Essigsäure (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 4; *C.* **1927** II, 1729). Ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren gespalten. Bactericide Wirkung auf Mäusespirochäten: BR., Mitarb.

α.β - Distearoyl - glycerinsäure - [β.γ - distearoyloxy - propylester], [Glycerin-α-glycerat]-tetrastearat $C_{78}H_{148}O_{10} = C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}$. *B.* Bei der Oxydation von α.β-Distearin mit Kaliumpermanganat in Eisessig bei 35° (GRÜN, WITTKA, *B.* **54**, 276, 280, 283). — Schuppen. F: 68°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther und Petroläther.

Über eine niedrigerschmelzende Form vgl. GRÜN, WITTKA, *B.* **54**, 280, 283.

2. Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_4$.

1. ***1.2-Dioxy-propan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxy-buttersäure, β-Methyl-glycerinsäure*** $C_4H_8O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende inakt. Form, dl-Erythro-dioxybuttersäure*** $C_4H_8O_4 =$

$$CH_3\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H + CH_3\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$$

(H 398; E I 142). Zur Konfiguration vgl. BRAUN, *Am. Soc.* **51**, 230, 238; **52** [1930], 3180; **54** [1932], 1137; GLATTFELD, STRAITIFF, *Am. Soc.* **60** [1938], 1384. — *B.* Man leitet in eine 5%ige wäßrige Lösung von Crotonsäure bei 5—9° ein Gemisch von gleichen Teilen Chlor und Luft ein und behandelt das Bariumsalz der entstandenen α-Chlor-β-oxy-buttersäure (H **3**, 309) mit Silberoxyd in Wasser bei 70—80° (GLATTFELD, WOODRUFF, *Am. Soc.* **49**, 2311). Bei der Oxydation von Crotonsäure mit Benzopersäure in Chloroform + Wasser (B., *Am. Soc.* **51**, 229, 238, 241). Beim Behandeln von Isocrotonsäure mit Silberchlorat in wäßr. Lösung in Gegenwart von Osmiumtetroxyd (B., *Am. Soc.* **51**, 234, 238, 245). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (G., W., *Am. Soc.* **49**, 2314). F: 81,5° (G., W., *Am. Soc.* **49**, 2311; B., *Am. Soc.* **51**, 242). Leichter löslich in kaltem Wasser als dl-Threo-dioxybuttersäure (G., W., *Am. Soc.* **49**, 2314). — $AgC_4H_7O_4$. Zersetzt sich etwas in heißem Wasser (G., W., *Am. Soc.* **49**, 2313). — $Ba(C_4H_7O_4)_2$ (bei 110°). Krystallpulver. Läßt sich nicht aus Wasser krystallisieren (G., W.).

H 398, Z. 12—23 v. o. streiche die Angaben aus der Arbeit von FITTIG, KOCHS *(A.* **268**, *8).*

b) ***Niedrigerschmelzende inakt. Form, dl - Threo - dioxybuttersäure***

$$C_4H_8O_4 = CH_3\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H + CH_3\cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$$

(H 398). Zur Konfiguration vgl. BRAUN, *Am. Soc.* **51**, 230, 238; **52** [1930], 3180; **54** [1932], 1137. *B.* Durch Oxydation von Crotonsäure mit Bariumpermanganat in barytalkalischer Lösung bei 0° (FITTIG, KOCHS, *A.* **268** [1892], 8; GLATTFELD, WOODRUFF, *Am. Soc.* **49**, 2311). Neben anderen Produkten bei der Behandlung von Crotonsäure mit Barium-, Kalium- oder Silberchlorat in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd in je nach den Bedingungen wechselnden Mengen (BRAUN, *Am. Soc.* **51**, 232, 238, 242; vgl. a. G., W.; MEDWEDEW, ALEXEJEWA, *C.* **1927** II, 1012). Aus Isocrotonsäure bei längerer Einw. von Benzopersäure, zweckmäßig in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (B., *Am. Soc.* **51**, 230, 238, 242). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (F., K.; G., W.). F: 74—75° (F., K.; B., *Am. Soc.* **51**, 247), 73,5—74,5° (G., W.). Verliert das Krystallwasser über Phosphorpentoxyd oder bei mehrtägigem Aufbewahren an der Luft (G., W.). Leicht löslich in kaltem Wasser, jedoch schwerer als dl-Erythro-dioxybuttersäure (G., W., *Am. Soc.* **49**, 2314). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform (F., K.) und kaltem Essigester (G., W., *Am. Soc.* **49**, 2312). — Bei der Destillation des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffperoxyd entsteht Acetaldehyd (WIELAND, *A.* **445**, 199). Bei der Oxydation des durch Kochen von dl-Threo-dioxybuttersäure mit reduziertem Eisen erhaltenen Produkts mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung wird eine Verbindung gebildet, die bei Einw. von 4-Nitro-phenylhydrazin in Essigsäure Methylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon] liefert (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **20**, 67). — $KC_4H_7O_4 + C_4H_8O_4$ (?). Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 104—106°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Essigester (BRAUN, *Am. Soc.* **51**, 244). — $AgC_4H_7O_4$. Blättchen (aus Wasser) (FITTIG, KOCHS, *A.* **268**, 12; GLATTFELD, WOODRUFF, *Am. Soc.* **49**, 2314). 100 Tle. der bei 15° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 1,45 Tle. Salz (F., K.). Wird durch heißes Wasser angegriffen (F., K.). — $Ca(C_4H_7O_4)_2$ (bei 110°). Amorph (F., K.). — $Ba(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus

Wasser) (F., K.; G., W., *Am. Soc.* **49**, 2314). Wird bei 110° wasserfrei (G., W.). — $Pb(C_4H_7O_4)_2$. Täfelchen (aus Wasser) (PARNAS, BAER, *Bio. Z.* **41** [1912], 406).

c) ***Inaktive α.β-Dioxy-buttersäure ungewisser Konfiguration.*** *B.* Eine inakt. α.β-Dioxy-buttersäure, deren Konfiguration nicht näher untersucht ist, entsteht bei längerer Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Crotonsäure bei 40° (WIELAND, *A.* **445**, 201).

2. ***1.3-Dioxy-propan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxy-buttersäure*** $C_4H_8O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form (E I 142). — Calciumsalz $Ca(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220—225° (GLATTFELD, SANDER, *Am. Soc.* **43**, 2681). $[\alpha]_D^{20}$: +17,1° (Wasser; p = 4). — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 149°. 1 Tl. löst sich in 2 Tln. Alkohol (G., S., *Am. Soc.* **43**, 2680). $[\alpha]_D^{20}$: —106,4° (Wasser; p = 4). — Brucinsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 169° (G., S., *Am. Soc.* **43**, 2677). $[\alpha]_D^{20}$: —20,8° (Wasser; p = 4).

b) Linksdrehende Form (E I 142). Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure l(—)-Äpfelsäure (GLATTFELD, SANDER, *Am. Soc.* **43**, 2679). — Calciumsalz $Ca(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: —17,3° (Wasser; p = 4) (G., S., *Am. Soc.* **43**, 2681). — Chininsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 149° (G., S., *Am. Soc.* **43**, 2680). 1 Tl. löst sich in 4 Tln. Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —122,9° (Wasser; p = 4). — Brucinsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 169° (G., S., *Am. Soc.* **43**, 2678). $[\alpha]_D^{20}$: —32,7° (Wasser; p = 4).

c) Inaktive Form (E I 142). *B.* Das Lacton (Syst. Nr. 2506) entsteht durch Verseifen von α.γ-Dioxy-butyronitril mit konz. Salzsäure (GLATTFELD, SANDER, *Am. Soc.* **43**, 2676). Die Säure bildet sich beim Erhitzen von 2-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester oder von [β-Brom-äthyl]-brommalonsäure-diäthylester mit Bromwasserstoffsäure und Behandeln der Reaktionsprodukte mit Silberoxyd in Wasser (NICOLET, SATTLER, *Am. Soc.* **49**, 2069). — Brucinsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —26,7° (Wasser; p = 4) (G., S.).

3. ***2.3-Dioxy-propan-carbonsäure-(1), β.γ-Dioxy-buttersäure*** $C_4H_8O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. Zur Konfiguration vgl. GLATTFELD, MILLER, *Am. Soc.* **42**, 2319. — *B.* Aus der inakt. Form durch Umkrystallisieren des Brucinsalzes (G., M., *Am. Soc.* **42**, 2316). — $[\alpha]_D^{20}$: +8,0° (Wasser; p = 4). — Gibt ein sirupöses, in Äthylacetat leicht lösliches Phenylhydrazid. — Bariumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —1,5° (Wasser; p = 4).

b) Linksdrehende Form. Zur Konfiguration vgl. GLATTFELD, MILLER, *Am. Soc.* **42**, 2319. — *B.* Aus der inakt. Form durch Umkrystallisation des Brucinsalzes (G., M., *Am. Soc.* **42**, 2316). — $[\alpha]_D^{20}$: —8,3° (Wasser; p = 5). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,305) bei 65° l-Äpfelsäure. Gibt ein krystallisiertes Phenylhydrazid (F: 102—103°). — Calciumsalz. Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: +2,5° (Wasser; p = 4). — Bariumsalz. Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: +1,5° (Wasser; p = 4). — Brucinsalz. Krystalle (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$. —29,4° (Wasser, p = 4).

c) Inaktive Form (H 398; E I 143). *B.* Das Bariumsalz entsteht bei der Einw. von Barytwasser auf β.γ-Dibrom-buttersäure-äthylester (INGOLD, OLIVER, THORPE, *Soc.* **125**, 2135). Durch Oxydation von Vinylessigsäure mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung bei 0° (GLATTFELD, MILLER, *Am. Soc.* **42**, 2315; vgl. PENSCHUCK, *A.* **283** [1894], 109). — Läßt sich durch Umkrystallisieren des Brucinsalzes aus Alkohol in die opt.-akt. Formen spalten (G., M.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,305) bei 65° entsteht dl-Äpfelsäure (G., M.).

4. ***1.2-Dioxy-propan-carbonsäure-( ), α.β-Dioxy-isobuttersäure, α-Methyl-glycerinsäure*** $C_4H_8O_4$ = $HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (H 399). *B.* Durch Einw. von wäßr. Blausäure-Lösung auf Ameisensäureacetonylester in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kochen des entstandenen Nitrils mit Salzsäure (D: 1,19) (GLATTFELD, SHERMAN, *Am. Soc.* **47**, 1746). Zur Bildung nach MELIKOW (*A.* **234** [1886], 218) vgl. G., SH., *Am. Soc.* **47**, 1744. — Krystalle (aus Essigester). F: 104°. — Versuche zur Spaltung in die opt.-akt. Formen mit Hilfe von Brucin: G., SH. — $Cu(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. — $Ca(C_4H_7O_4)_2 + 7H_2O$. Krystalle (aus Wasser). — $Zn(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). — $2Cd(C_4H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). — $Mn(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

3. **1.3-Dioxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(2), α.α-Bis-oxymethyl-propionsäure, β.β'-Dioxy-pivalinsäure** $C_5H_{10}O_4$ = $(HO\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 401). *B.* Beim Kochen von β.β'-Dibrom-pivalinsäure (E II **2**, 281) mit Blei(II)-oxyd in Wasser (KOHN, MENDELEWITSCH, *M.* **42**, 233). Zur Bildung nach KOCH, ZERNER (*M.* **22** [1901], 447) vgl. K., M., *M.* **42**, 229. — Krystalle (aus Wasser). Rhomboedrisch (HLAWATSCH). F: 179—182°. D: 1,329.

Methylester $C_6H_{12}O_4 = (HO\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β.β'-Dioxy-pivalinsäure und Diazomethan in Äther (KOHN, MENDELEWITSCH, *M.* **42**, 238). — Zerfließliche Krystalle. Rhombisch-bisphenoidisch (?) (HLAWATSCH). Schmilzt zwischen 40° und 45°. $Kp_{20,5-22}$: 145°.

β.β'-**Diacetoxy-pivalinsäure-nitril** $C_9H_{13}O_4N = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot CN$ (H 401). Beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Bromwasserstoffsäure auf 125—130° entsteht β.β'-Dibrom-pivalinsäure (KOHN, MENDELEWITSCH, *M.* **42**, 230).

4. 1.3-Dioxy-pentan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxy-n-capronsäure $C_6H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht durch Kochen der Lösung des Lactons (Syst. Nr. 2506) in Wasser mit Bariumcarbonat (HELFERICH, SPEIDEL, *B.* **54**, 2640). — $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$. Amorphe, hygroskopische Masse. Löslich in Alkohol.

5. Dioxycarbonsäure $C_8H_{16}O_4$ aus Holzgeistöl. V. Im Holzgeistöl (PRINGSHEIM, LEIBOWITZ, *B.* **56**, 2037). — Buttersäureähnlich riechendes Öl. $Kp_{0,8}$: 46°. Unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation auch unter 16 mm Druck. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor eine Carbonsäure $C_8H_{16}O_2$ (E II **2**, 305). — Gibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 120° eine Verbindung $C_{29}H_{31}O_7N_3$ [Nadeln aus Alkohol; F: 198°; unlöslich in kalter Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak]. — $AgC_8H_{15}O_4$. Mikrokrystalliner Niederschlag. Unlöslich in heißem Wasser.

6. 1.2-Dioxy-octan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxy-pelargonsäure, β-n-Hexyl-glycerinsäure $C_9H_{18}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Das Cinchoninsalz findet sich in den bei der Umsetzung von inakt. α.β-Dioxy-pelargonsäure mit Cinchonin abfallenden Mutterlaugen (KROHS, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 338; *C.* **1923** I, 819). — Nicht rein erhalten. Höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D^{16}$: +13,7°.

b) Linksdrehende Form. *B.* Das Cinchoninsalz scheidet sich bei der Umsetzung von inakt. α.β-Dioxy-pelargonsäure mit Cinchonin in Alkohol und Verdünnung der Lösung mit Wasser zuerst aus (KROHS, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 338; *C.* **1923** I, 819). — $[\alpha]_D^{16}$: —17,4°.

c) Inaktive Form. *B.* Bei der Oxydation von Δ^{α}-Nonensäure (E II **2**, 416) mit 2%iger Permanganat-Lösung (KROHS, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 337; *C.* **1923** I, 819). — Krystalle. F: 123°. — Gibt beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad ein Gemisch von Lactonen. Beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht ein nicht näher beschriebenes Monoacetylderivat, bei der Einw. von Salpetersäure ein nicht näher beschriebenes Dinitrat, das weiterhin in α.β-Dioxo-pelargonsäure übergeht.

7. 9.10-Dioxy-decan-carbonsäure-(1), ι.κ-Dioxy-undecylsäure $C_{11}H_{22}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ (H 405). Zum Nährwert im Gemisch mit Glycerin vgl. OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 342; *C.* **1926** II, 2451; *Bio. Z.* **177**, 165.

Methylester $C_{12}H_{24}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägiges Kochen von [ω-Carbomethoxy-n-octyl]-äthylenoxyd mit Wasser und etwas Salzsäure (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 932). — Krystalle (aus Petroläther). F: 56—57°.

Äthylester $C_{13}H_{26}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 933). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43—44°.

Glycerin-tris-[ι.κ-diacetoxy-undecylat], Tris-[ι.κ-diacetoxy-undecylin] $C_{48}H_{80}O_{18} = \{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot O\}_3C_3H_5$. *B.* Aus nicht näher beschriebener ι.κ-Diacetoxy-undecylsäure und Glycerin in Gegenwart von Twitchells Reagens bei 100° (OZAKI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 341; *C.* **1926** II, 2451; *Bio. Z.* **177**, 164). — Zum Nährwert für Ratten vgl. O.

8. 3.4-Dioxy-undecan-carbonsäure-(1), γ.δ-Dioxy-laurinsäure $C_{12}H_{24}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Lindersäure (Δ^{γ}-Dodecensäure; E II **2**, 422) nach HAZURA (IWAMOTO, *Chem. Abstr.* **1924**, 1112; KOMORI, UENO, *Bl. chem. Soc. Japan* **12** [1937], 434; *C.* **1938** I, 2855). — F: 102° I.; K., U.).

9. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{26}O_4$.

1. ***1.9-Dioxy-dodecan-carbonsäure-(1) (?)*** $C_{13}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (?). Der H 405 unter dieser Formel beschriebenen Aleuritinsäure kommt die Zusammensetzung einer 8.9.15-Trioxy-pentadecan-carbonsäure-(1) zu; s. S. 272.

2. ***Oxycarbonsäure*** $C_{13}H_{26}O_4$ ***aus 2-Methyl-tetradecadien-(5.12 und 6.12)*** s. E II 1, 242.

10. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{28}O_4$.

1. ***2.10-Dioxy-tridecan-carbonsäure-(1), β.κ-Dioxy-myristinsäure, Ipurolsäure*** $C_{14}H_{28}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 405; E I 144). Zur Konstitution vgl. ASAHINA, SHIMIDZU, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 479, S. 2; *C.* **1922** I, 976; A., NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 1; *C.* **1926** I, 135. — Gibt bei der Oxydation mit heißem Chromsäuregemisch Korksäure, Azelainsäure, Buttersäure und Tridecandion-(2.10) (E II 1, 852) (A., SH.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man Korksäure und Azelainsäure (A., SH.). Liefert bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und mit Zink und Salzsäure Myristinsäure (A., SH.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht eine nicht näher beschriebene ungesättigte Oxycarbonsäure; diese liefert beim Hydrieren in Gegenwart von Platin κ-Oxy-myristinsäure (A., SH.; A., N.) und gibt bei der Ozonspaltung und nachfolgenden Oxydation mit Natriumdichromat in Essigsäure ϑ-Oxo-laurinsäure (A., N.).

Ipurolsäuremethylester $C_{15}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 405; E I 144). Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig β.κ-Dioxo-myristinsäure-methylester (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 2; *C.* **1926** I, 135).

2. ***4.5-Dioxy-tridecan-carbonsäure-(1), δ.ε-Dioxy-myristinsäure*** $C_{14}H_{28}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei gelinder Oxydation von Δδ-Tetradecensäure mit Kaliumpermanganat (TSUJIMOTO, *Ch. Umschau Fette* **30**, 35; *C.* **1923** I, 1371). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 119—120°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Pelargonsäure und geringe Mengen Glutarsäure.

11. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_4$.

1. ***2.11-Dioxy-pentadecan-carbonsäure-(1), β.λ-Dioxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Hydrolyse von Rhamnoconvolvulinsäure durch Erhitzen mit 10%iger Oxalsäure oder Schwefelsäure, neben anderen Produkten (VOTOČEK, VALENTIN, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 50, 54; *C.* **1929** II, 578; VO., PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 58; *C.* **1929** II, 579). Beim Kochen des Methylesters mit alkoh. Kalilauge (VO., PR.). — Krystalle (aus Äther). F: 83—84° (VO., PR.). Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (VO., PR.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Pentadecandion-(2.11), ι-Oxo-myristinsäure und Essigsäure (VO., PR.). Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 100—110° Palmitinsäure (VO., PR.).

Methylester $C_{17}H_{34}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β.λ-Dioxy-palmitinsäure und methylalkoholischer Salzsäure (VOTOČEK, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 58; *C.* **1929** II, 579). — Blättchen (aus Äther). F: 81—82°. $Kp_{0,0001}$: 140—150°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +0,9° (Methanol; c = 8).

Äthylester $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β.λ-Dioxy-palmitinsäure und alkoh. Salzsäure (VOTOČEK, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 60; *C.* **1929** II, 579). — Krystalle (aus Äther). F: 72—73°.

2. ***6.15 (oder 7.15)-Dioxy-pentadecan-carbonsäure-(1), ζ.ω (oder η.ω)-Dioxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_4 = HO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ oder $HO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Ambrettolsäure (S. 257) mit Eisessig und verd. Salzsäure (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 904). — Prismen (aus Essigester). F: 83—84°. Schwer löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser.

3. ***8.9-Dioxy-pentadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι-Dioxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende ϑ.ι-Dioxy-palmitinsäure*** (H 406 als Dioxycarbonsäure $C_{16}H_{32}O_4$ aus der Carbonsäure $C_{16}H_{30}O_3$ aus Dorschleberöl beschrieben). *B.*

Bei der Oxydation von Zoomarinsäure (E II 2, 425) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (LJUBARSKI, *J. pr.* [2] **57** [1898], 20; ARMSTRONG, HILDITCH, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 182 T; *C.* **1925** II, 576; TOYAMA, *Ch. Umschau Fette* **31**, 225; **33**, 296; *C.* **1925** I, 789; **1927** I, 1331; SUZUKI, MASUDA, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 532; *C.* **1928** I, 605). — F: 124—125° (L., *J. pr.* [2] **57**, 22; A., H.; T.). Schmelzpunkte von Gemischen mit höherschmelzender ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure: HILDITCH, *Soc.* **1926**, 1836.

b) ***Niedrigerschmelzende ϑ.ι-Dioxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht bei der Einw. von 36%igem Wasserstoffperoxyd auf Zoomarinsäuremethylester in Eisessig bei Zimmertemperatur (HILDITCH, *Soc.* **1926**, 1836). — Krystalle (aus Essigester). F: 86—87°. Ziemlich leicht löslich in Essigester.

Methylester $C_{17}H_{34}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Blättchen. F: 65° (HILDITCH, *Soc.* **1926**, 1836). Leicht löslich in Petroläther und Essigester.

12. 7.8-Dioxy-hexadecan-carbonsäure-(1), η.ϑ-Dioxy-margarinsäure

$C_{17}H_{34}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hexadecen-(7)-carbonsäure-(1) durch Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (SKRAUP, SCHWAMBERGER, *A.* **462**, 156). — Krystalle (aus Essigester). F: 94°.

13. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_4$.

1. ***5.6-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ε.ζ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende ε.ζ-Dioxy-stearinsäure*** (H 406; E I 144). *B.* Beim Behandeln von Petroselinsäure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung unter Kühlung (HILDITCH, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 176 T; *C.* **1927** II, 238; STEGER, VAN LOON, *R.* **46**, 705). — Nadeln (aus Äther). F: 122,2° (ST., VAN L.), 122° (H., J.). Schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (ST., VAN L.).

b) ***Niedrigerschmelzende ε.ζ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ (E I 144). *B.* Aus Petroselinsäuremethylester durch Einw. von Wasserstoffperoxyd in Eisessig und nachfolgende Hydrolyse (HILDITCH, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 176 T; *C.* **1927** II, 238). Beim Behandeln von Petroselidinsäure mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung (STEGER, VAN LOON, *R.* **46**, 706). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 117,2° (ST., VAN L.), 114—115° (H., J.). Ziemlich leicht löslich in Äther (ST., VAN L.).

Die Existenz der ε.ζ-Dioxy-stearinsäure vom Schmelzpunkt 96—99° (E I 144) erscheint nach HILDITCH, JONES (*J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 176 T) fraglich.

Methylester $C_{19}H_{38}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Wachsartige Schuppen (aus Petroläther). F: 65° (HILDITCH, JONES, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 176 T; *C.* **1927** II, 238).

2. ***8.9-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive höherschmelzende ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure*** (H 406; E I 145). *B.* In geringer Menge durch Erhitzen einer Lösung von Natriumoleat in verd. Natronlauge mit 36%igem Wasserstoffperoxyd (HILDITCH, *Soc.* **1926**, 1833). Neben Elaidinsäure beim Erwärmen von Ölsäure mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd in Sodalösung auf dem Wasserbad (MEDWEDEW, ALEXEJEWA, *C.* **1927** II, 1012). Durch Behandeln einer Lösung von Elaidinsäure in Eisessig mit 36%igem Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur (HI., *Soc.* **1926**, 1835). In geringer Menge beim Schmelzen von ϑ.ι-Dioxo-stearinsäure mit Kaliumhydroxyd bei 160°, neben anderen Produkten (NICOLET, JURIST, *Am. Soc.* **44**, 1140). Durch Aufspaltung von höherschmelzender ϑ.ι-Oxido-stearinsäure (Syst. Nr. 2572) durch Kochen mit Kalilauge (BAUER, BÄHR, *J. pr.* [2] **122**, 203) oder mit verd. Schwefelsäure (BÖESEKEN, BELINFANTE, *R.* **45**, 918). — Zur Darstellung aus Ölsäure nach A. SAIZEW (*J. pr.* [2] **33** [1886], 304) vgl. N., J., *Am. Soc.* **44**, 1139; G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **127**, 177; LAPWORTH, MOTTRAM, *Soc.* **127**, 1628. — F: 132° (R., R.). Bei 15° lösen sich in 100 cm³ Ligroin ca. 0,002 g (L., M., *Soc.* **127**, 1629 Anm.). Verhalten des Natrium- und Magnesiumsalzes als Emulgierungsmittel: KRANTZ, GORDON, *Colloid Symp. Mon.* **6**, 181; *C.* **1929** II, 2166. Schmelzpunkte von Gemischen mit der höherschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-palmitinsäure: HILDITCH, *Soc.* **1926**, 1836. Adhäsion an polierten Metallflächen: MCBAIN,

Lee, *J. phys. Chem.* **32**, 1181. — Geschwindigkeit der oxydativen Spaltung durch 30%iges Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure bei 100—150°: Kerp, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 560; *C.* **1927** I, 1902. Die 0,125%ige sodaalkalische Lösung liefert bei der Oxydation mit 1%iger wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte Caprylsäure, Oxalsäure und Korksäure (Lapworth, Mottram, *Soc.* **127**, 1987). Bei der Oxydation in 1%iger Kalilauge mit ca. 1,8%iger Permanganat-Lösung in der Wärme entstehen Korksäure und Azelainsäure (L., M., *Soc.* **127**, 1989), während sich nach Edmed (*Soc.* **73** [1898], 630) unter etwa den gleichen Bedingungen Pelargonsäure, Oxalsäure und Azelainsäure bilden. Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in Eisessig bei 20° $\vartheta.\iota$-Dioxo-stearinsäure (Nicolet, Jurist, *Am. Soc.* **44**, 1139). Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in der Hitze Pelargonsäure und Azelainsäure (Asahina, Ishida, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 481, S. 1; *C.* **1922** III, 126). — Über Nährwert für Ratten vgl. Ozaki, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 342; *C.* **1926** II, 2451; *Bio. Z.* **177**, 164.

Methylester $C_{19}H_{38}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 407). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Elaidinsäuremethylester mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (Hilditch, *Soc.* **1926**, 1835; H., Lea, *Soc.* **1928**, 1577, 1580). — Nadeln (aus Petroläther). F: 105° (H.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Methanol, schwer in Essigester (H.). — Liefert bei der Verseifung die höherschmelzende $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure (H.).

Äthylester $C_{20}H_{40}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 407). F: 99—100° (Bernstein, Ulzer, *Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.* **1928**, Nr. 5/6, S. XII).

Glycerin-tris-[$\vartheta.\iota$-diacetoxy-stearat], Tris-[$\vartheta.\iota$-diacetoxy-stearin] $C_{69}H_{122}O_{18} = \{CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot O\}_3C_3H_5$. *B.* Aus $\vartheta.\iota$-Diacetoxystearinsäure und Glycerin in Gegenwart von Twitchells Reagens bei 100° (Ozaki, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 341; *C.* **1926** II, 2451; *Bio. Z.* **177**, 164). — Nährwert für Ratten: O.

$\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure-hydrazid $C_{18}H_{38}O_3N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure-äthylester und Hydrazinhydrat in der Siedehitze (Bernstein, Ulzer, *Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.* **1928**, Nr. 5/6, S. XII; *C.* **1928** II, 1317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°. Fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. — $C_{18}H_{38}O_3N_2 + HCl$. Krystalle. F: 194—195° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

N.N'-Bis-[$\vartheta.\iota$-dioxy-stearoyl]-hydrazin $C_{36}H_{72}O_6N_2 = \{CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH-\}_2$. *B.* Beim Behandeln von $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure-hydrazid mit Jod in Alkohol (Bernstein, Ulzer, *Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.* **1928**, Nr. 5/6, S. XIII; *C.* **1928** II, 1317). — F: 202—204° (Zers.). Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.

$\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure-azid $C_{18}H_{35}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyden auf salzsaures $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure-hydrazid (Bernstein, Ulzer, *Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.* **1928**, Nr. 5/6, S. XIII; *C.* **1928** II, 1317). — Krystalle. F: 168—173°.

b) ***Niedrigerschmelzende $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 408; E I 145). *V.* Über Vorkommen in äther. Extrakten aus Stroh vgl. Collison, Conn, *Tech. Bl. N. Y. State agric. Station* **114** [1925], 28; *C.* **1926** II, 486. — *B.* Bei längerer Einw. von 36%igem Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von Ölsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur (Hilditch, *Soc.* **1926**, 1833). Aus dem Einwirkungsprodukt von Bromwasser auf Ölsäure durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (Read, Reid, *Soc.* **1928**, 749). Aus Elaidinsäure beim Behandeln mit eiskalter, stark verdünnter alkalischer Permanganat-Lösung (H., *Soc.* **1926**, 1835) oder beim Erwärmen mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd in Natriumdicarbonat-Lösung auf dem Wasserbad (Medwedew, Alexejewa, *C.* **1927** II, 1012). Durch Aufspaltung von niedrigerschmelzender $\vartheta.\iota$-Oxidostearinsäure (Syst. Nr. 2572) durch Kochen mit Kalilauge (Bauer, Bähr, *J. pr.* [2] **122**, 202) oder mit verd. Schwefelsäure (Böeseken, Belinfante, *R.* **45**, 918; Pigulewski, Petrowa, Ж. **58**, 1064; *C.* **1927** I, 2060). — F: 95° (H., *Soc.* **1926**, 1834). Ziemlich leicht löslich in kaltem Essigester (H.).

Methylester $C_{19}H_{38}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Ölsäuremethylester mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig oder Aceton (Hilditch, *Soc.* **1926**, 1834; H., Lea, *Soc.* **1928**, 1577, 1580). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71° (H.). — Liefert bei der Verseifung niedrigerschmelzende $\vartheta.\iota$-Dioxy-stearinsäure (H.).

3. ***9.10-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), $\iota.\varkappa$-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Bei der Oxydation von fester Δ^{10}-Octadecensäure (E II **2**, 429) mit Caroscher Säure (Veselý, Majtl, *Chem. Listy* **19** [1925], 353; *Bl.* [4] **39**, 244). — Krystalle (aus Äther). F: 99,5—100°. — Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoff

unter Kühlung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure feste Δ^{10}-Octadecensäure.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei der Oxydation von fester Δ^{10}-Octadecensäure mit alkal. Permanganat-Lösung (VESELÝ, MAJTL, *Chem. Listy* **19** [1925], 353; *Bl.* [4] **39**, 243). — Krystalle (aus Äther). F: 84,5°.

4. ***11.12-Dioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), λ.μ-Dioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$ (H 409; vgl. a. E I 145). *B.* Bei der Hydrierung von 11.12-Dioxy-heptadecen-(8)-carbonsäure-(1) (REINGER, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 130; *C.* **1922** III, 127). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol). F: 128—129°. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure eine nicht näher beschriebene Säure $C_{18}H_{34}O_3$, die bei der Hydrierung in λ-Oxy-stearinsäure übergeht.

5. ***Dioxystearinsäure aus Rüb- und Senfsamenölen*** $C_{18}H_{36}O_4$. Einheitlichkeit fraglich (HILDITCH, RILEY, VIDYARTHI, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 464 T; *C.* **1928** I. 707). — *B.* Bei der Oxydation der ungesättigten C_{18}-Säuren aus Rüb- und Senfsamenölen mit alkal. Permanganat-Lösung (H., R., V., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 459 T, 461 T, 464 T; *C.* **1928** I, 707). — Krystalle. F: 117—118°. Leichter löslich in Alkohol, Äther und Essigester als eine der bekannten ε.ζ- und θ.ι-Dioxy-stearinsäuren.

6. ***Derivate von Dioxystearinsäuren mit unsicherer Stellung der Hydroxylgruppen.***

Dichlordioxystearinsäure, Linolsäure-bis-chlorhydrin $C_{18}H_{34}O_4Cl_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C_2H_2Cl(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_2Cl(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. Reinheit fraglich. *B.* Beim Behandeln von Kaliumlinolat mit Kaliumhypochlorit-Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd (NICOLET, COX, *Am. Soc.* **44**, 148). — Hellbraunes Öl. — Liefert bei längerem Kochen mit Kaliumacetat und Acetanhydrid nicht rein erhaltene ölige Tetraacetylsativinsäure, die beim Verseifen mit Natronlauge die γ- und δ-Sativinsäure von NICOLET, COX (S. 308) ergibt.

Dibromdioxystearinsäure, Linolsäure-bis-bromhydrin $C_{18}H_{34}O_4Br_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C_2H_2Br(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_2Br(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. Wurde nicht rein erhalten. *B.* Beim Behandeln von Kaliumlinolat mit Kaliumhypobromit-Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd bei 0° (NICOLET, COX, *Am. Soc.* **44**, 148). — Viscoses braunes Öl. — Liefert bei längerem Kochen mit Kaliumacetat und Acetanhydrid nicht rein erhaltene ölige Tetraacetylsativinsäure, die beim Verseifen mit Natronlauge die γ- und δ-Sativinsäure von NICOLET, COX (S. 308) ergibt.

Dijoddioxystearinsäure, Linolsäure-bis-jodhydrin $C_{18}H_{34}O_4I_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C_2H_2I(OH)\cdot CH_2\cdot C_2H_2I(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. Reinheit fraglich. *B.* Aus Linolsäure und Jod in verd. Alkohol (HOLDE, GORGAS, *B.* **58**, 1074; **59**, 115). — Öl. Ist bei —70° zu einer glasigen Masse erstarrt (H., G., *B.* **58**, 1074). $D_4^{17,8}$: 1,369; $n_D^{17,8}$: 1,5195 (H., G., *B.* **58**, 1074). — $Ca(C_{18}H_{33}O_4I_2)_2$. Wird beim Erwärmen allmählich dünnflüssig (H., G., *B.* **59**, 115).

Tetrabromdioxystearinsäure-monoacetat aus festem Eläostearinsäuretetrabromid $C_{20}H_{34}O_5Br_4$. *B.* Beim längeren Behandeln von festem Eläostearinsäuretetrabromid (E II **2**, 444) mit 60%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (BÖESEKEN, *R.* **46**, 621). — Krystalle. F: 106°.

14. 12.13-Dioxy-heneikosan-carbonsäure-(1), μ.ν-Dioxy-behensäure

$C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende μ.ν-Dioxy-behensäure*** $C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ (H 410; E I 145). *B.* Bei der Oxydation von Erucasäure mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (MIRCHANDANI, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 377; vgl. HILDITCH, RILEY, VIDYARTHI, *J. Soc. chem. Ind.* **46** [1927], 467 T Anm.). Durch Erhitzen von höherschmelzender μ.ν-Oxido-behensäure (Syst. Nr. 2572) mit Kalilauge auf 170° (BAUER, BÄHR, *J. pr.* [2] **122**, 204).

b) ***Niedrigerschmelzende μ.ν-Dioxy-behensäure*** $C_{22}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ (H 410). *B.* Durch Oxydation von Erucasäure mit Kaliumpermanganat in Aceton (MIRCHANDANI, SIMONSEN, *Soc.* **1927**, 377). Durch Oxydation von Brassidinsäure mit Kaliumpermanganat in Aceton oder in alkal. Lösung (M., S.). Durch Verseifung des Methylesters (HILDITCH, RILEY, VIDYARTHI, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 467 T; *C.* **1928** I, 708).

Methylester $C_{23}H_{46}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Erucasäuremethylester mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (HILDITCH, RILEY, VIDYARTHI, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 467 T; *C.* **1928** I, 708). — F: 73—74°. — Liefert bei der Verseifung niedrigerschmelzende μ.ν-Dioxy-behensäure.

15. **Lanocerinsäure** $C_{30}H_{60}O_4 = (HO)_2C_{29}H_{57}\cdot CO_2H$ (H 411; E I 145). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ABRAHAM, HILDITCH, *J. Soc. chem. Ind.* **54**, 402 T; 404 T; *C.* **1936** I, 2468. — Das Kaliumsalz entsteht beim Schmelzen von Lanocerinsäurelacton (Syst. Nr. 2506) mit Kaliumhydroxyd (GRASSOW, *Bio. Z.* **148**, 73). — Die freie Säure konnte nicht isoliert werden; das Kaliumsalz liefert beim Ansäuern das Lacton (G.). — Kaliumsalz. Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (G.). — Silbersalz. Körner. Leicht löslich in Ammoniak. Färbt sich am Licht mattgrün (G.).

Methylester $C_{31}H_{62}O_4 = (HO)_2C_{29}H_{57}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (GRASSOW, *Bio. Z.* **148**, 74). — *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Lanocerinsäure mit Methyljodid in Tetrachlorkohlenstoff (G.). — Blaßgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 79—80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln in der Wärme.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

11.12-**Dioxy-heptadecen-(8)-carbonsäure-(1)**, $\lambda.\mu$-**Dioxy-Δ^9-octadecensäure, 12.13-Dioxy-Δ^9-octadecensäure** $C_{18}H_{34}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von $\iota.\lambda.\mu$-Trioxy-stearinsäure mit 60%iger Schwefelsäure (REINGER, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 129; *C.* **1922** III, 127). — Rotgelbe sirupöse Flüssigkeit von scharfem, kratzendem Geschmack. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation Azelainsäure, bei der Hydrierung $\lambda.\mu$-Dioxy-stearinsäure. [BEHRLE]

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_5$.

1. **1.2.3-Trioxy-propan-carbonsäure-(1)**, $\alpha.\beta.\gamma$-**Trioxy-buttersäure** $C_4H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***d-Erythronsäure*** $C_4H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}}—\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ (H 411; E I 146). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Glucose mit Luftsauerstoff in gesättigtem Kalkwasser (POWER, UPSON, *Am. Soc.* **48**, 196, 200) oder mit Kupfer(II)-chlorid in Soda-Lösung (JENSEN, UPSON, *Am. Soc.* **47**, 3019, 3021).

2.4-Dimethyl-d-erythronsäure (**β-Oxy-$\alpha.\gamma$-dimethoxy-buttersäure**) $C_6H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1.3.4.6-Tetramethyl-d-fructose mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (IRVINE, PATTERSON, *Soc.* **121**, 2702; HAWORTH, MITCHELL, *Soc.* **123**, 306; AVERY, HAWORTH, HIRST, *Soc.* **1927**, 2315). — Wird durch Salpetersäure (D: 1,2) bei 70—100° nicht oxydiert (A., HA., HI.). Beim Eindampfen der Lösungen entsteht das Lacton (Syst. Nr. 2527) (HA., M.). — $KC_6H_{11}O_5$. Unlöslich in Äther (HA., M.; vgl. I., P.).

2.3.4-Trimethyl-d-erythronsäure-methylester (**$\alpha.\beta.\gamma$-Trimethoxy-buttersäure-methylester**) $C_8H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3.4.6-Tetramethyl-d-fructose durch aufeinanderfolgende Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,42) und mit alkal. Permanganat-Lösung, Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure und Umsetzung mit Methyljodid und Silberoxyd (AVERY, HAWORTH, HIRST, *Soc.* **1927**, 2316). — Sirup. n_D^{18}: 1,4282. $[\alpha]_D^{18}$: +19° (Wasser; c = 1).

2.4-Dimethyl-d-erythronsäure-amid (**β-Oxy-$\alpha.\gamma$-dimethoxy-butyramid**) $C_6H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3.4.6-Tetramethyl-d-fructose durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,42) und mit alkal. Permanganat-Lösung, Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure und Umsetzung des erhaltenen Esters mit methylalkoholischem Ammoniak (AVERY, HAWORTH, HIRST, *Soc.* **1927**, 2315). — Krystalle (aus Petroläther). F: 104—105°. $[\alpha]_D^{18}$: +33°; $[\alpha]_{546,1}^{18}$: +37° (Wasser; c = 1).

2.3.4-Trimethyl-d-erythronsäure-amid (**$\alpha.\beta.\gamma$-Trimethoxy-butyramid**) $C_7H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-d-erythronsäure-methylester und methylalkoholischem Ammoniak (AVERY, HAWORTH, HIRST, *Soc.* **1927**, 2316). — Nadeln (aus Petroläther). F: 58—59°. $[\alpha]_D^{18}$: +40,5° (Wasser; c = 1).

b) *d-Threonsäure* $C_4H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\cdot CO_2H$ (H 412; E I 147; ist dort in Übereinstimmung mit der älteren Literatur als l-Threonsäure bezeichnet). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von d-Glucose mit Kupfer(II)-chlorid in Soda-Lösung (JENSEN, UPSON, *Am. Soc.* **47**, 3019, 3023).

2. Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_5$.

1. ***1.2.3-Trioxy-butan-carbonsäure-(1), α.β.γ-Trioxy-n-valeriansäure*** $C_5H_{10}O_5 = CH_3\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2H$.

α.β.γ-Trioxy-n-valeriansäure-amid aus l-Fucose, Lyxomethylonsäure-amid, Rhodeotetronsäure-amid $C_5H_{11}O_4N = CH_3\cdot C(OH)(H)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem durch Oxydation von l-Fucose erhaltenen entsprechenden Lacton (Syst. Nr. 2527) beim Sättigen der alkoh. Lösung mit Ammoniak (CLARK, *J. biol. Chem.* **54**, 71). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 112,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +18,5° (Wasser; c = 2).

2. ***l-Erythro-β.γ.δ-trioxy-n-valeriansäure, l-Arabodesonsäure, l-Ribodesonsäure, 2-Desoxy-l-arabonsäure, 2-Desoxy-l-ribonsäure*** $C_5H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(H)\text{—}C(OH)(H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Desoxy-l-arabinose (= 2-Desoxy-l-ribose; Syst. Nr. 4749 C) mit Bromwasser (GEHRKE, AICHNER, *B.* **60**, 922) oder mit Bariumhypojodit-Lösung (LEVENE, MIKESKA, MORI, *J. biol. Chem.* **85**, 787). — Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{25}$: +8,5° → —12,5° (Wasser; c = 10) (L., M., M.). — $Ba(C_5H_9O_5)_2$. Bildet nach GEHRKE, AICHNER hygroskopische Nadeln, nach LEVENE, MIKESKA, MORI ein amorphes Pulver, das in wäßr. Lösung schwache Linksdrehung zeigt.

3. 2.3.4-Trioxy-pentan-carbonsäure-(1), β.γ.δ-Trioxy-n-capronsäure $C_6H_{12}O_5 = CH_3\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***l-Arabo-β.γ.δ-trioxy-n-capronsäure, l-Rhamnodesonsäure, 2-Desoxy-l-rhamnonsäure,*** Formel I. *B.* Bei der Oxydation von l-Rhamnodesose (Syst. Nr. 4749 D) mit Bromwasser bei Zimmertemperatur (BERGMANN, *A.* **434**, 108). — $Ba(C_6H_{11}O_5)_2$. Krystalle (aus wäßr. Aceton).

I. $CH_3\cdot C(OH)(H)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(H)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ II. $CH_3\cdot C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$

b) ***d-Ribo-β.γ.δ-trioxy-n-capronsäure, Digitoxonsäure,*** Formel II (H 413; E I 148). Zur Konfiguration vgl. KILIANI, *B.* **55**, 89.

c) ***β.γ.δ-Trioxy-n-capronsäure unbekannter sterischer Zugehörigkeit.*** *B.* Durch Oxydation von β-Oxy-Δγ-dihydrosorbinsäure-äthylester mit Benzopersäure in Chloroform unter Eiskühlung und nachfolgende Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Baryt-Lösung (ZEMPLÉN, *B.* **56**, 688). — Sirup. — $Ba(C_6H_{11}O_5)_2$ (bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet). Amorphes Pulver (aus Alkohol + Benzol). Scheidet sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung in einer sehr hygroskopischen Form aus.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_5$.

1. ***8.9.15-Trioxy-pentadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι.ο-Trioxy-palmitinsäure, ϑ.ι.ω-Trioxy-palmitinsäure, Aleuritinsäure*** $C_{16}H_{32}O_5 = HO\cdot[CH_2]_6\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. Zur Zusammensetzung und Konstitution der H 3, 405 unter der Formel $C_{13}H_{26}O_4$ beschriebenen Aleuritinsäure vgl. HARRIES, NAGEL, *B.* **55**, 3837; *Ch. Umschau Fette* **29**, 136; *C.* **1922** III, 342; N., *B.* **60**, 605; TSCHIRCH, LÜDY, *Helv.* **6**, 1006. — Isolierung aus Schellack: H., N., *B.* **55**, 3837; *Ch. Umschau Fette* **29**, 135. — F: 100—101° (H., N., *Ch. Umschau Fette* **29**, 135; N., *B.* **60**, 606). Optisch-inaktiv (H., N.). — Geht beim Erhitzen auf 170° in ein fast undurchsichtiges, bei 35—45° schmelzendes, in Chloroform lösliches und

durch Kalilauge hydrolysierbares Produkt („A-Form") über; beim Erhitzen auf 200° entsteht eine durchsichtige, gallertartige, elastische Masse („X-Form"), die bei 220° in eine viscose Flüssigkeit übergeht und nicht mehr hydrolysierbar ist (H., N., *Wiss. Veröff. Siemens* **3** [1923/24], Nr. 2, S. 16). Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad oder mit verd. Chromschwefelsäure Azelainsäure und Pimelinsäure; bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung in der Kälte entsteht außerdem ζ-Oxy-önanthsäure (S. 236) (N., *B.* **60**, 607). Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Palmitinsäure (H., N., *B.* **55**, 3837; *Ch. Umschau Fette* **29**, 136). — Bariumsalz. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H., N., *B.* **55**, 3837; *Ch. Umschau Fette* **29**, 136).

Triacetyl-aleuritinsäure $C_{22}H_{38}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_{15}H_{28}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Aleuritinsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat (HARRIES, NAGEL, *Ch. Umschau Fette* **29**, 136; *C.* **1922** III, 342). — Braunroter Sirup.

Aleuritinsäuremethylester $C_{17}H_{34}O_5 = (HO)_3C_{15}H_{28}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Aleuritinsäure und methylalkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (HARRIES, NAGEL, *Ch. Umschau Fette* **29**, 136; *C.* **1922** III, 342). — Nadeln (aus Benzol). F: 69—70° (H., N., *Ch. Umschau Fette* **29**, 136). $Kp_{0,1}$: 232—235° (H., N., *B.* **55**, 3839). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Aleuritinsäureäthylester $C_{18}H_{36}O_5 = (HO)_3C_{15}H_{28}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Aleuritinsäure in absol. Alkohol (TSCHIRCH, LÜDY, *Helv.* **6**, 1006). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57—58°.

2. ***9.10.14-Trioxy-pentadecan-carbonsäure-(1), ι.κ.ξ-Trioxy-palmitinsäure*** $C_{16}H_{32}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ (H 414). Zum Vorkommen im Schellack vgl. NAGEL, *B.* **60**, 605. — Verwendung zur Herstellung schellackähnlicher Produkte: SIEMENS & HALSKE, D.R.P. 449275; *C.* **1927** II, 2238; *Frdl.* **15**, 1174.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_5$.

1. ***8.9.11-Trioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

a) Hochschmelzende ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure (H 414). *B.* Entsteht manchmal neben der niedrigschmelzenden Form bei der Oxydation von Ricinelaidinsäuremethylester mit Benzopersäure in Chloroform und Verseifung des Reaktionsprodukts bei niedriger Temperatur (BÖESEKEN, SMIT, GASTER, *Pr. Akad. Amsterdam* **32**, 379; *C.* **1929** II, 716). — F: 137° (B., SM., G.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Azelainsäure und Önanthsäure (ASAHINA, ISHIDA, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 481, S. 2; *C.* **1922** III, 126).

b) Niedrigschmelzende ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure (H 414; E I 148)[1]. *B.* Durch Oxydation von Ricinolsäure oder Ricinelaidinsäure mit Benzopersäure in Chloroform und Kochen des Reaktionsprodukts mit wäßr. Kalilauge (BAUER, BÄHR, *J. pr.* [2] **122**, 205, 206). Entsteht manchmal neben der hochschmelzenden Form bei der Oxydation von Ricinelaidinsäuremethylester mit Benzopersäure in Chloroform und Verseifung des Reaktionsprodukts bei niedriger Temperatur (BÖESEKEN, SMIT, GASTER, *Pr. Akad. Amsterdam* **32**, 379; *C.* **1929** II, 716). — F: 112° (B., SM., G.), 110—111° (BAUER, BÄHR).

2. ***9.11.12-Trioxy-heptadecan-carbonsäure-(1), ι.λ.μ-Trioxy-stearinsäure*** $C_{18}H_{36}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Durch Hydrierung von 9.11.12-Trioxy-heptadecen-(7)-carbonsäure-(1) in Gegenwart von Palladiummohr (REINGER, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 129; *C.* **1922** III, 127). — F: 134—135°. Löslich in Eisessig und Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure 11.12-Dioxy-heptadecen-(8)-carbonsäure-(1).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. **Oxymalonsäure, Tartronsäure** $C_3H_4O_5 = HO\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 415; E I 148). *B.* Neben wenig Oxalsäure bei 8-tägiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,54) auf eine bei 35° zur Sirupkonsistenz eingedickte wäßrige Lösung von Glycerinsäure bei Zimmertemperatur (KILIANI, *B.* **54**, 466). Bei der Elektrolyse von d-Weinsäure in schwefelsaurer Lösung an Platin-Anoden oder in schwach alkalischer Lösung an Eisen- oder Kupfer-Anoden, neben anderen Produkten (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 146, 156; *C.* **1922** III,

[1]) ϑ.ι.λ-Trioxy-stearinsäure aus Ricinelaidinsäure (H 414) ist offenbar mit der niedrigerschmelzenden Trioxystearinsäure aus Ricinolsäure zu identifizieren.

870). Zur Bildung bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Weinsäure in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (BEHREND, OSTEN, *A.* **343**, 154; vgl. dagegen BE., PRÜSSE, *A.* **416**, 233) vgl. noch FISHER, SIMONS, *Am. Soc.* **43**, 628. Neben Oxalsäure bei der Einw. von Natriumhydroxyd oder Calciumhydroxyd auf Dinitroweinsäure (S. 328) (LACHMAN, *Am. Soc.* **43**, 580). Aus dem Quecksilber(I)-salz der Dioxymaleinsäure beim Erwärmen mit Wasser auf 70° (SCHMALFUSS, BARTHMEYER, *H.* **160**, 208). — Reinigung über das Calciumsalz: KILIANI, *B.* **54**, 466, 467. — Wasserstoffionen-Konzentration in wäßr. Lösungen von Tartronsäure, Mononatriumtartronat und Gemischen beider bei 18°, 30° und 40°: KOLTHOFF, TEKELENBURG, *R.* **46**, 37.

Geschwindigkeit der Kohlendioxydabspaltung in 0,2 n-wäßriger Lösung bei 99,5° und 99,6°: BERNOULLI, JAKUBOWICZ, *Helv.* **4**, 1027; J., *Z. anorg. Ch.* **121**, 124. Tartronsäure reduziert Kupfer(II)-salze in alkal. Lösung unter Bildung von Mesoxalsäure und Kupfer(I)-oxyd (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 43; *C.* **1922** III, 867). Gibt mit 1 Mol Formaldehyd und $^1/_2$ Mol Ammoniak in konzentrierter wäßriger Lösung C-Aminomethyltartronsäure; reagiert analog mit Formaldehyd und Methylamin, Dimethylamin oder Piperidin (MANNICH, BAUROTH, *B.* **55**, 3506, 3508). Einw. von Stearoylchlorid in Gegenwart von Pyridin: GRÜN, WITTKA, *B.* **54**, 288. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 965. Tartronsäure hemmt die Dehydrierung von Milchsäure durch Methylenblau in Gegenwart von ruhenden Bact. coli, aber nicht die unter den gleichen Bedingungen stattfindende Dehydrierung von Bernsteinsäure oder Ameisensäure (QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **22**, 692, 694). Wird durch Methylenblau in Gegenwart von intakten, nicht aber von mit Toluol behandelten Bact. coli bei p_H 7,4 dehydriert (QU., W., *Biochem. J.* **22**, 695, 697). Dehydrierung durch Methylenblau in Gegenwart von intakten Bact. coli bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Wasserstoff-Donatoren: QU., W., *Biochem. J.* **22**, 697. Einfluß auf die Harnsäurebildung im bebrüteten Hühnerei: TOMITA, TAKAHASHI, *H.* **184**, 274.

Tartronsäure entfärbt Phosphormolybdänsäure-Lösung (MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 214). Gibt in konz. Schwefelsäure mit Pyrogallol eine blaßviolette, beim Erwärmen in Gelbbraun übergehende Färbung, mit Resorcin eine rötlichviolette Färbung (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 43; *C.* **1922** III, 867). Trennung von Weinsäure und Mesoxalsäure: SIHVONEN.

Saures Natriumsalz. Tafeln (aus Wasser beim Verdunsten) (KILIANI, *B.* **54**, 467). — Basisches Magnesiumsalz. Flockig. Sehr schwer löslich in wäßr. Ammoniak (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **19**, Nr. 6, S. 43; *C.* **1922** III, 867). — $CaC_3H_2O_5 + H_2O$. Krystallkörner (K., *B.* **54**, 466). Löst sich in 1 n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam; wird aus der Lösung durch Natriumacetat wieder gefällt. — Basisches Wismutsalz. Amorph. Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Eisessig; löslich in Alkalilaugen (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 1, 6; *C.* **1927** II, 1729). Wird durch Mineralsäuren zersetzt; ist gegen Essigsäure beständig. Wirkung auf Mäusespirochäten: BR., Mitarb.

Äthoxymalonsäure, O-Äthyl-tartronsäure $C_5H_8O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 416). F: 124—126° (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45** [1924/25], 26). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $7,1 \times 10^{-3}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet).

Tartronsäuredimethylester $C_5H_8O_5 = HO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ (E I 148). *B.* Aus Silbertartronat und Methyljodid in siedendem Methanol, Benzol oder überschüssigem Methyljodid (FISHER, SIMONS, *Am. Soc.* **43**, 628). — Krystalle (aus Methanol). F: 53,3—53,5° (korr.). Sehr leicht flüchtig. Löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Äthoxymalonsäure-monoäthylester, O-Äthyl-tartronsäure-monoäthylester $C_7H_{12}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch partielle Verseifung von Äthoxymalonsäure-diäthylester mit kalter alkoholischer Kalilauge (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45**, 25; *C.* **1925** II, 1595). — Das Kaliumsalz liefert bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung an Platin-Elektroden hauptsächlich Diäthoxyessigsäure-äthylester und Oxy-äthoxy-essigsäure-äthylester und nur geringe Mengen α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure-diäthylester, neben Alkohol, Acetaldehyd, Formaldehyd und Oxalsäure.

Acetoxymalonsäure-diäthylester, Acetyltartronsäure-diäthylester $C_9H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 416; E I 148). *B.* Durch Einw. von Bleitetraacetat auf Malonester in Eisessig auf dem Wasserbad (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1380). — Kp_{17}: 134—136° (D., SCH.). — Umesterung mit l-Menthol: SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2054.

Tartronsäuremonoamid, Tartronamidsäure $C_3H_5O_4N = HO\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 416). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 65; *C.* **1926** II, 200).

Äthoxymalonsäure-diamid, O-Äthyl-tartronsäure-diamid $C_5H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf Äthoxymalonsäure-diäthylester (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45**, 25; *C.* **1925** II, 1595). — F: 203—204°.

α.α'-Bis-aminoformyl-α.α'-dicyan-dimethyldisulfid, „Cyanacetamiddisulfid" $C_6H_6O_2N_4S_2 = S_2[CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Kochen von Cyanacetamid mit Dischwefeldichlorid in Benzol (NAIK, PATEL, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 33; *C.* **1925** I, 487). — F: 103° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. — Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Dunkelfärbung. Wird durch Alkohol hydrolysiert.

2. Oxy-carbonsäuren $C_4H_6O_5$.

1. ***1-Oxy-äthan-dicarbonsäuren-(1.2), Oxybernsteinsäuren, Äpfelsäuren*** $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Für die von Äpfelsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $HO_2C\cdot\overset{\beta}{C}H_2\cdot\overset{\alpha}{C}H(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Oxybernsteinsäure, d(+)-Äpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CO_2H$ (H 417; E I 149). Zur Konfiguration vgl. die Angaben bei l(—)-Äpfelsäure (S. 276). — *B.* Neben Fumarsäure bei der Einw. von Aspergillus niger auf Calcium-dl-malat (STENT, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1929**, 1993). Bei der enzymatischen Spaltung von dl-Äpfelsäure unter dem Einfluß von Hunde- oder Kaninchenmuskelbrei bleibt optisch unreine d(+)-Äpfelsäure zurück (DAKIN, *J. biol. Chem.* **52**, 187). Bei der Spaltung von dl-Äpfelsäure mit Hilfe von 2 Mol Chinin in siedendem Wasser scheidet sich das Salz der d-Säure zuerst aus (MCKENZIE, PLENDERLEITH, WALKER, *Soc.* **123**, 2880). Zur Bildung durch Spaltung von dl-Äpfelsäure mit Hilfe von Cinchonin (BREMER, *B.* **13** [1880], 352) vgl. DAKIN, *J. biol. Chem.* **59**, 9, 10. Über Bildung durch Spaltung von dl-Äpfelsäure mit Hilfe von l-α-Phenäthylamin vgl. INGERSOLL, *Am. Soc.* **47**, 1172; HOLMBERG, *Ph. Ch.* [A] **137**, 21. Bei der Umsetzung von dl-Äpfelsäure mit Ammoniummolybdat und Ammoniak scheiden sich gut ausgebildete Krystalle von Ammonium-dimolybdo-d- und l-malat aus, die durch Auslesen getrennt werden können; man erhält die freie Säure durch Ausfällung des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff in salpetersaurer Lösung, Umsetzung mit Bleinitrat und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff (DARMOIS, PÉRIN, *C. r.* **176**, 392, 393; *Bl.* [4] **35**, 354, 356). Durch Behandlung von linksdrehender γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure (S. 220) mit der berechneten Menge Barytwasser, zuletzt auf dem Wasserbad (MCKENZIE, PLENDERLEITH, *Soc.* **123**, 1095). Die von WALDEN (*B.* **29** [1896], 136) durch Behandlung von rechtsdrehender Chlorbernsteinsäure mit Silbernitrat dargestellte d-Äpfelsäure ist annähernd zur Hälfte racemisiert (DAR., PÉ.). d(+)-Äpfelsäure entsteht neben geringeren Mengen l(—)-Äpfelsäure aus linksdrehender Chlorbernsteinsäure oder Brombernsteinsäure bei der Hydrolyse der Dinatriumsalze in schwach alkalischer Lösung und der Kupfer(II)-salze in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *B.* **60**, 2202, 2203).

F: 101° (GLATTFELD, SANDER, *Am. Soc.* **43**, 2679), 99—100° (DAKIN, *J. biol. Chem.* **59**, 11), 99—99,5° (MCKENZIE, PLENDERLEITH, *Soc.* **123**, 1095). $[\alpha]_D^{20}$: +3,3° (Wasser; p = 4) (G., S.); $[\alpha]_D^{19}$: +2,3° (Wasser; p = 7) (D.); $[\alpha]_{578}^{17}$: +2,2° (Wasser; p = 8), —1,8° (Wasser; p = 54) (FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1351); $[\alpha]_D^{15}$: +5,8° (Aceton; p = 5,5) (SONN, ROSINSKY, *B.* **58**, 1690); $[\alpha]_{578}^{17}$: +5,9° (Aceton; p = 5), +30,6° (Pyridin; p = 5,7) (FR., BR.). Drehungsvermögen in Ammoniummolybdat-Lösung: MCK., PL., *Soc.* **123**, 1096; D.; in Uranylnitrat-Lösung: MCK., PL., *Soc.* **123**, 1095; MCK., PL., WALKER, *Soc.* **123**, 2877; in Uranylacetat-Lösung: D. Bei der Krystallisation von neutralem oder saurem dl-weinsaurem Kalium aus wäßr. Lösungen von d-Äpfelsäure scheiden sich Gemische von saurem l-weinsaurem und saurem d-weinsaurem Kalium aus (MCK., PL., W., *Soc.* **123**, 2877).

$Ag_2C_4H_4O_5$ (MCKENZIE, PLENDERLEITH, *Soc.* **123**, 1096). — $BaC_4H_4O_5$ (bei 120°). Krystalle (MCK., PL., *Soc.* **123**, 1095). — Ammonium-dimolybdo-d-malat $(NH_4)_4[(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2] + 5H_2O$. *B.* s. oben. Monoklin hemiedrische Krystalle (DUFFOUR, *Bl. Soc. franç. Min.* **45**, 94; *C.* **1923** III, 610). $[\alpha]_{578}$: —220° (Wasser; c > 7) (DARMOIS, PÉRIN, *C. r.* **176**, 392; *Bl.* [4] **35**, 355). — l-α-Phenäthylaminsalz $C_8H_{11}N + C_4H_6O_5$. Tafeln oder Prismen. F: 184° (korr.) (INGERSOLL, *Am. Soc.* **47**, 1172), 177—178° (HOLMBERG, *Ph. Ch.* [A] **137**, 21). $[\alpha]_D^{20}$: +18,5° (in Ammoniummolybdat-Lösung) (I.). — Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_5 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Hat keinen scharfen Schmelzpunkt (DAKIN, *J. biol. Chem.* **59**, 10). Die bei 10° gesättigte wäßrige Lösung enthält ca. 1,7%; sehr leicht löslich in Methanol und Aceton, leicht in heißem Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. $[\alpha]_D^{16}$: +153° (Wasser; c = 2,3, bezogen auf wasserfreies Salz).

d(+)-Äpfelsäurediamid, d(+)-Malamid $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 418). *B.* Aus d(+)-Äpfelsäuredimethylester (E I 149) und methylalkoholischem Ammoniak in der Kälte (FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1351). — Krystalle (aus Wasser beim Verdunsten). F: 156—157°. $[\alpha]_{578}^{20}$: +40,1° (Wasser; p = 10).

d(+)-Äthoxybernsteinsäure-diamid, d(+)-Äthoxysuccinamid, d(+)-O-Äthylmalamid $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf d(+)-Äthoxybernsteinsäure-diäthylester (H 418) (McKenzie, Smith, *Soc.* **121**, 1361). — Tafeln (aus Alkohol). F: 192—193°. Sehr schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +44,6° (Wasser; c = 1,6).

α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäuren $C_4H_5O_5Cl = HO_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, die sich von d(+)-Äpfelsäure ableiten, s. S. 287.

b) ***Linksdrehende Oxybernsteinsäure, l(—)-Äpfelsäure, gewöhnliche Äpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)(H)\cdot CO_2H$ (H 419; E I 149). Zur Konfiguration der opt.-akt. Äpfelsauren und zur Bezeichnung d(+)-Äpfelsäure und l(—)-Äpfelsäure vgl. Freudenberg, Brauns, *B.* **55**, 1340; Fr., Rhino, *B.* **57**, 1551; Fr., *Naturwiss.* **16** [1928], 585; Fr., Kuhn, Bumann, *B.* **63** [1930], 2383; Holmberg, *B.* **61**, 1897; Clough, *Soc.* **127**, 2808; Wood, Nicholas, *Soc.* **1928**, 1714; Timmermans, Heuse, *Bl. Soc. chim. Belg.* **40** [1930], 128; Bancroft, Davis, *J. phys. Chem.* **35** [1931], 1625; W. Kuhn, F. Ebel, K. Freudenberg, Th. Wagner-Jauregg in K. Freudenberg, Stereochemie [Leipzig und Wien 1933], S. 410, 580, 675, 684, 704, 826, 884, 900. — Crassulaceenäpfelsäure (H 3, 440) ist als Gemisch von l(—)-Äpfelsäure mit Malid erkannt worden (Franzen, Ostertag, *B.* **55**, 2995, 3000; *H.* **122**, 283).

Vorkommen.

Kritik älterer Angaben über das Vorkommen in Pflanzen: Franzen, Keyssner, *Bio. Z.* **185**, 183. Zusammenstellung von Vorkommen in Pflanzen: C. Wehmer, W. Thies, M. Hadders in G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. II, 1. Teil [Wien 1932], S. 528; Literaturhinweise hierzu s. in C. Wehmer, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1929]; Bd. II [Jena 1931]. Äpfelsäure-Gehalt verschiedener Fruchtsäfte: Auerbach, Krüger, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **46** [1923], 216. Äpfelsäure wurde nachgewiesen: In der Zuckerrohrmelasse (Nelson, *Am. Soc.* **51**, 2809). In der Ananas (N., *Am. Soc.* **47**, 1178). In geringer Menge in Feigen (N., *Am. Soc.* **50**, 2013). In Blattstielen von Rheum undulatum (Klein, Werner, *H.* **143**, 151). Im Fruchtfleisch von Berberis vulgaris, B. integerrima und B. sanguinolenta (K., W.). In Glaucium luteum Scop. (Schmalfuss, *H.* **131**, 167; Sch., Keitel, *H.* **138**, 156) In Blättern und Blattstielen von Capparis javanica (K., W.). In Blättern der Crassulaceen Sedum fabaria, Sempervivum tectorum, Bryophyllum undulatum (K., W.) und Echeveria secunda glauca (Franzen, Ostertag, *B.* **55**, 2999; *H.* **122**, 280; K., W.). In Johannisbeeren (Fr., Schuhmacher, *H.* **115**, 30). In Quitten (Nelson, *Am. Soc.* **49**, 1300). Zum Vorkommen in Äpfeln vgl. Fr., Helwert, *H.* **127**, 23, 29, 30; K., W., *H.* **143**, 151, 152. Im amerikanischen Holzapfel (Pirus coronaria) (Sando, Bartlett, *J. agric. Res.* **22**, 223; *C.* **1925** I, 98). In Mispelfrüchten (von Mespilus germanica) (Klein, Werner, *H.* **143**, 151). Veränderungen des Äpfelsäure-Gehalts von japanischen Mispeln (Eriobotrya japonica) während der Reifung: Traetta-Mosca, Papocchia, Galimberti, *Ann. Chim. applic.* **13**, 335; *C.* **1924** I, 2375. In Himbeeren (Rubus idaeus) (Nelson, *Am. Soc.* **47**, 1178; K., W., *H.* **143**, 152), in geringer Menge auch in den Beeren von Rubus vestii (K., W.), in Brombeeren (Rubus fruticosus) (N., *Am. Soc.* **47**, 570) und in getrockneten Brombeerblättern (Franzen, Keyssner, *H.* **129**, 311). In Erdbeeren (N., *Am. Soc.* **47**, 1178). Im Pfirsich (N., *Am. Soc.* **46**, 2337). In getrockneten Aprikosen (N., *Am. Soc.* **46**, 2507). In den Früchten von Prunus spinosa (Klein, Werner, *H.* **143**, 152). In Kirschen (Prunus avium) (Franzen, Helwert, *H.* **122**, 72, 73). Veränderungen des Äpfelsäure-Gehalts von Aprikosen und Weichselkirschen während der Reifung: T.-M., P., G. In geringer Menge im Fruchtmus von Tamarindus indica (Fr., Kaiser, *H.* **129**, 83). In Medicago sativa (Turner, Hartman, *Am. Soc.* **47**, 2045). In sehr geringer Menge in kalifornischen Zitronen (Nelson, *Am. Soc.* **49**, 1302). Als saures Calciumsalz in den Früchten von Rhus glabra (Sando, Bartlett, *J. agric. Res.* **22**, 226; *C.* **1925** I, 98). Zum Vorkommen im Saft des Zuckerahorns vgl. S., B.; N., *Am. Soc.* **50**, 2006, 2030. Im Saft des Weinstammes (Wormall, *Biochem. J.* **18**, 1195). Zum Vorkommen im Wein vgl. O. Reichard in A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VII [Berlin 1938], S. 427. In den Beeren des Sanddorns (Hippophae rhamnoides) (Klein, Werner, *H.* **143**, 151). In Heidelbeeren (Kaiser, *Z. ang. Ch.* **37**, 809, 1013; N., *Am. Soc.* **49**, 1301). In den Beeren von Atropa belladonna (K., W.). Äpfelsäure-Gehalt von Tomaten verschiedener Reifungsstufen: Bornträger, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **50**, 289; *C.* **1926** I, 2155. In Blättern von Nicotiana rustica (K., W.). In der Brechwurzel (Uragoga Ipecacuanha) (Keller, Festschr. A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 92; *C.* **1927** I, 2916).

Nach Needham (*Biochem. J.* **21**, 746) enthalten 100 g frischer Taubenmuskel ca. 12 bis 19 mg l(—)-Äpfelsäure.

Bildung und Darstellung.

Biochemische Bildungsweisen. Bei der Einw. von Enzymen aus Muskelgewebe von Warmblütern („Fumarase") auf Fumarsäure oder auf Bernsteinsäure in Gegenwart von Sauerstoff oder Methylenblau entsteht nicht, wie BATTELLI, STERN (*Bio. Z.* **30**, 172) und EINBECK (*H.* **90**, 304; *Bio. Z.* **95**, 296) annahmen, dl-Äpfelsäure, sondern l(−)-Äpfelsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **52**, 184, 186; F. G. FISCHER, *B.* **60**, 2258, 2261; vgl. a. HAHN, HAARMANN, *Z. Biol.* **87** [1928], 112). Kaninchenleber führt Fumarsäure und Bernsteinsäure ca. 8mal rascher in l(−)-Äpfelsäure über als Kaninchenmuskel (CLUTTERBUCK, *Biochem. J.* **21**, 516; **22**, 1195). l(−)-Äpfelsäure entsteht aus Fumarsäure auch durch Einw. von Rinder-Erythrocyten (CL., *Biochem. J.* **22**, 1203), durch Einw. zerkleinerter Muskeln von Pecten maximus und Anodonta cygnea (CL., *Biochem. J.* **22**, 1202) sowie durch Einw. von ruhenden Bact. coli, wenn der enzymatische Abbau der entstandenen Äpfelsäure durch Zusatz von 2% Propylalkohol verhindert wird (WOOLF, *Biochem. J.* **23**, 474; vgl. QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **18**, 519, 530). Gleichgewicht zwischen l(−)-Äpfelsäure und Fumarsäure in Gegenwart von Muskelsubstanz: BATTELLI, STERN, *C. r. Soc. Biol.* **84**, 305; *C.* **1921** I, 581; F. G. FISCHER, *B.* **60**, 2262; CLUTTERBUCK, *Biochem. J.* **21**, 517; ALWALL, *Skand. Arch. Physiol.* **55**, 91; *C.* **1929** I, 1581; in Gegenwart von Leber: CL.; in Gegenwart von ruhenden Bact. coli und Propylalkohol: WOOLF, *Biochem. J.* **23**, 474, 475; zwischen l(−)-Äpfelsäure und Bernsteinsäure + Sauerstoff in Gegenwart von Muskel und Leber: CL. Geschwindigkeit der Bildung aus Fumarsäure in Gegenwart von Leberbrei bei 19° und 39°: CL., *Biochem. J.* **22**, 1200. Geringe Mengen Cyanid hemmen die enzymatische Bildung aus Bernsteinsäure in Sauerstoffatmosphäre, aber nicht die enzymatische Bildung aus Fumarsäure (CL., *Biochem. J.* **21**, 517; vgl. BA., ST., *C. r. Soc. Biol.* **84**, 306). Die enzymatische Bildung aus Fumarsäure wird durch Phosphat aktiviert, durch Natriumchlorid, Natriumfluorid, Calciumchlorid und Gallensalze gehemmt (CL., *Biochem. J.* **22**, 1196, 1202). l(−)-Äpfelsäure entsteht auch bei der Einw. von ruhenden Bact. coli auf Fumarsäure und Ammoniumchlorid in Gegenwart von Propylalkohol (neben Asparaginsäure) und auf l-Asparaginsäure in Gegenwart von Propylalkohol (neben Fumarsäure); Gleichgewicht dieser Reaktionen: WOOLF, *Biochem. J.* **23**, 476. Ausführliche Angaben über die enzymatische Bildung von l(−)-Äpfelsäure aus Fumarsäure finden sich bei C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Bd. II [Leipzig 1926], S. 1716; Suppl. Bd. II [den Haag 1939], S. 1540. — C. NEUBERG, E. SIMON in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergw Bd. I [Jena 1933], S. 930. — F. WILLE in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 2567. — W. FRANKE in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 775. — W. FRANKE in H. v. EULER, Chemie der Enzyme, 2. Teil, 3. Abschnitt [München 1934], S. 529.

l(−)-Äpfelsäure entsteht bei der Einw. von Enzymen aus Rinderleberextrakt auf β-Oxy-buttersäure bei Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff (KÜHNAU, *Bio. Z.* **200**, 43, 55). Aus Oxalessigsäure bei der Einw. von Enzymen aus Kaninchenmuskelbrei in neutraler wäßriger Lösung (MAYER, *Bio. Z.* **156**, 301). Nach AUBEL (*C. r.* **173**, 180) entsteht Äpfelsäure bei der Einw. von Bac. pyocyaneus auf Asparagin. Neben dl-Äpfelsäure durch Einw. von Aspergillus niger auf Calciumsuccinat (STENT, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1929**, 1990). Durch Einw. von Aspergillus niger auf Kaliumfumarat (CHALLENGER, KLEIN, *Soc.* **1929**, 1645). In wechselnden Mengen bei der Einw. von Aspergillus fumaricus, der jahrelang auf Kartoffeln gezüchtet wurde, auf Saccharose (WEHMER, *Bio. Z.* **197**, 419). Bei der Vergärung von Oxalessigsäure durch untergärige Hefe in Kaliumacetat-Lösung (NEUBERG, GORR, *Bio. Z.* **154**, 499, 500). Bildet sich als Produkt des Eiweiß-Stoffwechsels bei der Vergärung von Saccharose-Lösungen durch Preßhefe (DAKIN, *J. biol. Chem.* **61**, 139, 142, 144; KOSTYTSCHEW, FREY, *H.* **146**, 277, 281); bei Zusatz von Fumarsäure ist die Äpfelsäure-Bildung deutlich vermehrt (D.).

Rein chemische Bildungsweisen. Bei der Umsetzung von dl-Äpfelsäure mit Ammoniummolybdat und Ammoniak scheiden sich gut ausgebildete Krystalle von Ammonium-dimolybdo-d- und l-malat aus, die durch Auslesen getrennt werden können; man erhält die freie Säure durch Ausfällung des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff in salpetersaurer Lösung, Umsetzung mit Bleinitrat und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff (DARMOIS, PÉRIN, *C. r.* **176**, 392, 393; *Bl.* [4] **35**, 354, 356). — l(−)-Äpfelsäure entsteht neben geringeren Mengen d(+)-Äpfelsäure bei der Hydrolyse der Dinatriumsalze der linksdrehenden Chlorbernsteinsäure oder Brombernsteinsäure in saurer oder anfangs neutraler Lösung (HOLMBERG, *B.* **60**, 2200, 2202, 2204). Bei der Oxydation von linksdrehender α.γ-Dioxy-buttersäure (GLATTFELD, SANDER, *Am. Soc.* **43**, 2679) und von linksdrehender β.γ-Dioxy-buttersäure (G., MILLER, *Am. Soc.* **42**, 2320) mit Salpetersäure. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf l(+)-Asparaginsäure (vgl. H 420) erhält man in stark salpetersaurer Lösung stärker linksdrehende Äpfelsäure als in schwach saurer oder rein wäßr. Lösung (HOLMBERG, *B.* **61**, 1894, 1898).

Darstellung. Darstellung durch Spaltung von dl-Äpfelsäure mit Hilfe von Cinchonin in Methanol oder Aceton: DAKIN, *J. biol. Chem.* **59**, 9. — Über Gewinnung aus Ahornzuckersand vgl. SNELL, *J. Soc. chem. Ind.* **44** [1925], 140 T. Abscheidung aus Fruchtsäften als Bariumsalz: AUERBACH, KRÜGER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **46** [1923], 177, 180. — Über die Zusammensetzung käuflicher Präparate vgl. HOLMBERG, *B.* **58**, 1828 Anm. 25.

Physikalische Eigenschaften.

F: 100—103° (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **1928**, 3007), 101° (NEUBERG, GORR, *Bio. Z.* **154**, 500), 100° (WHITFORD, *Am. Soc.* **47**, 954), 99—100° (DAKIN, *J. biol. Chem.* **59**, 11). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 320,6 kcal/Mol (ROTH, WILMS in *Landolt-Börnst.* E I, 873).

Unlöslich in flüssigem Schwefeldioxyd und Ammoniak (DE CARLI, *G.* **57**, 352). Zusammensetzung der festen Phasen im System Äpfelsäure-Kupferhydroxyd-Wasser bei 15° und 50°: WARK, *Soc.* **123**, 1829; vgl. a. DARMOIS, *C. r.* **178**, 1982; *J. Phys. Rad.* [6] **5** [1924], 227. Verteilung zwischen Wasser und Äther: v. FELLENBERG, *Mitt. Lebensmitteluntersu. Hyg.* **13**, 1; *C.* **1922** IV, 64, 677; zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 732. Löslichkeit von Wismutoxyd und -nitrat in Äpfelsäure-Lösung: H. MÜLLER, KÜRTHY, *Bio. Z.* **147**, 389. Koagulierende Wirkung auf alkal. Casein-Lösungen: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* **38**, 239; *C.* **1926** I, 3307; auf Arsen(III)-sulfid-Sol: OSTWALD, *Koll.-Z.* **40**, 205; *C.* **1927** I, 573. Dichte wäßr. Lösungen bei 20°: KING, WAMPLER, *Am. Soc.* **44**, 1898; Dichte und Viscosität wäßr. Lösungen bei 20°, 40° und 60°: HERZ, SCHELIGA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 169. Diffusion durch Kollodiummembranen: COLLANDER, *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Nr. 6, S. 16, 20; *C.* **1926** II, 720. Osmotischer Druck von Lösungen in Aceton bei 25°: MURRAY, *J. phys. Chem.* **33**, 915. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: K., W., *Am. Soc.* **44**, 1898. Adsorption aus wäßr. Lösung an aktivierte Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1109; an Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 69; Ж. **60**, 108; an Eisen(III)-hydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Chrom(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 526, 691, 929. Wirkung auf die Quellung des Caseins durch Wasser: ISGARYSCHEW, POMERANZEWA, *Koll.-Z.* **38**, 236; *C.* **1926** I, 3129.

$[\alpha]_D^{18}$: —2,3° (Wasser; p = 7) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **59**, 11); $[\alpha]_{579}^{17}$: —2,0° (Wasser; c = 9,3) (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **1928**, 3007). Einfluß des p_H auf die Rotationsdispersion in wäßr. Lösung: VELLINGER, *C. r.* **184**, 94. Rotationsdispersion wäßr. Lösungen in Gegenwart von Kupfersulfat und Natronlauge: DARMOIS, *J. phys. Rad.* [6] **5** [1924], 235; in Gegenwart und Abwesenheit von Borsäure oder Borax und Einfluß der Neutralisation mit Ammoniak oder Natronlauge auf die Rotationsdispersion in Gegenwart von Borsäure: DAR., *C. r.* **180**, 922; *J. Chim. phys.* **23**, 136, 142, 144. Drehungsvermögen wäßr. Äpfelsäure-Lösungen in Gegenwart von Molybdänsäure: HONNELAITRE, *A. ch.* [10] **3**, 18; DAR., *C. r.* **182**, 1212; in Gegenwart von Molybdänsäure und Kaliumchlorid: DAR., *C. r.* **182**, 1212; in Gegenwart von Molybdänsäure und Natronlauge: DAR., *C. r.* **172**, 1487; *Bl.* [4] **39**, 623, 1522; HO., *A. ch.* [10] **3**, 14; in Gegenwart von Ammoniummolybdat bzw. Molybdänsäure + Ammoniak: DAR., *C. r.* **171**, 348; **172**, 1487; **174**, 295; *Bl.* [4] **39**, 1516, 1525; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 53, 56, 59, 66; HO., *A. ch.* [10] **3**, 17; AUERBACH, KRÜGER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **46** [1923], 118, 127; vgl. a. MCKENZIE, PLENDERLEITH, *Soc.* **123**, 1096; DAKIN, *J. biol. Chem.* **59**, 12. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion wäßr. Lösungen in Gegenwart von Natriummolybdat bei Temperaturen zwischen 0° und 58°: PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **1928**, 3009, 3011, 3015, 3016. Vgl. a. die Angaben über Molybdänsäuremalate, S. 282, 283. Drehungsvermögen wäßr. Lösungen in Gegenwart von Uranylacetat oder Uranylnitrat in Natronlauge verschiedener Konzentration, in Natriumacetat-Lösung und in Dinatriumcitrat-Lösung: AUERBACH, KRÜGER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **46**, 106, 110, 113, 127. $[\alpha]_{578}^{17}$: +8,9° bzw. +33,7° (45 Tle. Alkohol + 55 Tle. Benzol; c = 10 bzw. 40); Rotationsdispersion in Alkohol + Benzol: DE MALLEMANN, *C. r.* **171**, 952. Das Drehungsvermögen in Alkohol + Benzol wird durch Calciumchlorid erhöht (DE M., *C. r.* **182**, 952).

Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: REMESOW, *Bio. Z.* **207**, 77; SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **139**, 189. Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wäßr. Lösungen durch Borsäure: BÖESEKEN, *R.* **40**, 579. Elektrolytische Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung s. in der Tabelle auf S. 279; zur Dissoziation in wäßr. Lösung vgl. a. DUBOUX, TSAMADOS, *Helv.* **7**, 863. Dissoziation in Alkohol-Wasser-Gemischen: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 321; D., TS.; in Methanol-Wasser-Gemischen: MI., *Ph. Ch.* **118**, 334.

p_H wäßr. Lösungen von Äpfelsäure und Mononatriummalat bzw. von Mono- und Dinatriummalat bei 18°, 30° und 40°: KOLTHOFF, TEKELENBURG, *R.* **46**, 37; von Äpfelsäure und Kaliummalat oder Calciummalat bei 25°: HAYNES, BROWN, *Biochem. J.* **22**, 948, 950; von Gemischen mit Kupferhydroxyd in Wasser: DARMOIS, *C. r.* **178**, 1981, 1982; *J. Phys. Rad.* [6] **5** [1924], 227; von Gemischen mit Borsäure und Molybdänsäure bei 20°: RIMBACH, LEY, *Ph. Ch.* **100**, 398, 402; von Gemischen mit Molybdänsäure bei 18°: DARMOIS, HONNELAITRE, *C. r.* **178**, 2184; bei 16°: H., *A. ch.* [10] **3**, 30. Potentiometrische Titration von Äpfelsäure

Elektrolytische Dissoziationskonstante der Äpfelsäure in wäßriger Lösung.

Temperatur	1. Stufe k_1	2. Stufe k_2	Methode
18°	$3,98 \times 10^{-4}$ [a])	$7,8 \times 10^{-6}$ [a])	potentiometrisch [5])
18°	—	$13,5 \times 10^{-6}$	potentiometrisch [8])
20°	$3,86 \times 10^{-4}$	$13,9 \times 10^{-6}$	potentiometrisch [1])
25°	$3,76 \times 10^{-4}$	—	Leitfähigkeit [3])
25°	$3,78 \times 10^{-4}$	—	Leitfähigkeit [2])
25°	$3,93 \times 10^{-4}$	—	Leitfähigkeit [9])
25°	—	$7,2 \times 10^{-6}$	Löslichkeitsmessungen [7])
25°	—	$7,4 \times 10^{-6}$	katalytisch (Zersetzung von Diazoessigester) [6])
73°	$3,3 \times 10^{-4}$	—	nicht angegeben [4])
100°	—	$4,1 \times 10^{-6}$	potentiometrisch [4])

[a]) Diese Werte sind auf Ionenaktivitäten bezogen. — [1]) AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 112. [2]) BÖESEKEN, *R.* **40**, 579. — [3]) COOPS, zit. in *Landolt-Börnst.* E I 650, 659. — [4]) DUBOUX, *J. Chim. phys.* **19**, 184. — [5]) DUBOUX, FROMMELT, *J. Chim. phys.* **24**, 255. — [6]) LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **125**, 289, 291, 294. — [7]) LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **155**, 253. — [8]) MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 321, 334. — [9]) ROTH, WILMS in *Landolt-Börnst.* E I 650.

mit Natronlauge: AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 112, 137; von Äpfelsäure und von Äpfelsäure + Molybdänsäure mit Natronlauge oder Ammoniak: D., H., *C. r.* **178**, 2184; D., *Bl.* [4] **39**, 622; H., *A. ch.* [10] **3**, 33, 34, 37; von Äpfelsäure und Äpfelsäure + Borsäure mit Ammoniak: D., *J. Chim. phys.* **23**, 149. Potentiometrische Titration von Gemischen mit organischen Säuren s. S. 281.

Katalytische Wirkung von Äpfelsäure-Anionen auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* **108**, 205. Natriummalat und Calciummalat beschleunigen die Oxydation von Buttersäure durch Wasserstoffperoxyd (WITZEMANN, *Am. Soc.* **49**, 990).

Chemisches Verhalten.

Zur Inaktivierung und Umwandlung in Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser (JAMES, JONES, *Soc.* **101** [1912], 1159) vgl. WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **44**, 1124. — Bei der Einw. von Sauerstoff auf wäßr. Äpfelsäure-Lösung in Gegenwart von Palladium entsteht Essigsäure (WIELAND, *A.* **436**, 235). Oxydation in verdünnter wäßriger Lösung durch Sauerstoff in Gegenwart von Kupferpulver bei 20°: WIE., *A.* **434**, 190; durch Luft in Gegenwart von Äthylhydroperoxyd und Eisen(II)-ammoniumsulfat bei 37°: v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **149**, 189. Äpfelsäure gibt bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung in Gegenwart von Bleicarbonat Acetaldehyd (WIE., *A.* **436**, 258). Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart geringer Mengen Kupfer(II)-salz in schwach saurer Lösung: BATTIE, SMEDLEY-MACLEAN, *Biochem. J.* **23**, 598; in Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat: WIE., FRANKE, *A.* **457**, 12. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-sulfat und Eisen(III)-chlorid bei 25°: WALTON, GRAHAM, *Am. Soc.* **50**, 1646; durch 30%iges Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 115—157°: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 559; *C.* **1927** I, 1902. Verhalten bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure: SIMON, *C. r.* **180**, 674; LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 7. Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Lösung bei 27,5° und 30,5°: SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **139**, 186, 189; in schwefelsaurer Lösung bei 25°: HATCHER, WEST, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 272; *C.* **1928** I, 1929. Die durch Belichtung eingeleitete Oxydation von Äpfelsäure mit Brom und von Natriummalat mit Jod in wäßr. Lösung verläuft auch nach Verdunkelung noch einige Zeit beschleunigt weiter (MUKERJI, DHAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 280; **5**, 205; *C.* **1926** I, 2777; **1928** II, 427). Einfluß der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der photochemischen Oxydation von Natriummalat durch Jod bei 30°: M., DH., *J. phys. Chem.* **32**, 1315; Geschwindigkeit dieser Reaktion im Dunkeln und im Licht verschiedener Wellenlänge bei 30° und 40°: M., DH., *J. phys. Chem.* **33**, 852. l-Äpfelsäure wird von alkal. Kaliumquecksilberjodid-Lösung bei 100° nur wenig angegriffen (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1687). Dehydrierung von Äpfelsäure in sehr verdünnter wäßriger Lösung durch Chinon in Gegenwart von Kupferpulver: WIELAND, *A.* **434**, 196, 197.

Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Wasserstoff unter 100 Atm. Anfangsdruck in Gegenwart von Nickeloxyd und Tonerde auf ca. 250° entstehen Bernsteinsäure, Essigsäure und Ameisensäure (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **60**, 1974; Ж. **59**, 1084). Geschwindigkeit der Zersetzung von Äpfelsäure in 100%iger Schwefelsäure bei 20°, 30° und 40° und Hemmung der Reaktion durch Wasser und andere gelöste Substanzen bei 30°,

40° und 50°: WHITFORD, *Am. Soc.* **47**, 956, 958, 961, 962. Über Salzbildung mit Kupferoxyd vgl. DARMOIS, *C. r.* **178**, 1983; *J. Phys. Rad.* [6] **5** [1924], 231. Salzbildung mit Kupferhydroxyd s. S. 278. Zur Einw. auf die Fällung von Kupfersalzen durch Alkalien (H 423) vgl. WARK, *Soc.* **125**, 2005. — Äpfelsäure liefert mit Harnstoff in rauchender Schwefelsäure (15% SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad Uracil (DAVIDSON, BAUDISCH, *Am. Soc.* **48**, 2382). Gibt mit Thiosalicylsäure in konz. Schwefelsäure bei 90° 3-Oxo-2-[3-oxy-thionaphthenyl-(2)-methylen]-dihydrothionaphthen (Syst. Nr. 2812) und wenig 3-Oxy-thionaphthen-aldehyd-(2) (SMILES, MCCLELLAND, *Soc.* **119**, 1815).

Biochemisches Verhalten.

Gleichgewicht mit Fumarsäure und mit Fumarsäure + Ammoniak bzw. Asparaginsäure in Gegenwart von Enzymen s. S. 277. Übergang in Bernsteinsäure und Fumarsäure in Gegenwart von Tauben-Muskelbrei unter aeroben und anaeroben Bedingungen: NEEDHAM, *Biochem. J.* **21**, 746. Reduktion von Methylenblau durch Äpfelsäure in Gegenwart eines Fermentextrakts aus Gurkensamen: THUNBERG, *Bio. Z.* **206**, 111. Das Natriumsalz hemmt die Reduktion von Methylenblau durch Natriumsuccinat in Gegenwart ruhender Bact. coli communis und Bact. pyocyaneus (QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **18**, 529) und in Gegenwart von Bact. prodigiosus (QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **19**, 656) sowie durch Milchsäure in Gegenwart von Enzymen aus Bact. coli (QU., WOO., *Biochem. J.* **22**, 692). Äpfelsäure wird durch Methylenblau in Gegenwart eines in Muskeln enthaltenen, sehr empfindlichen Ferments zu Oxalessigsäure oxydiert (HAHN, HAARMANN, *Z. Biol.* **87**, 467; **88**, 91; *C.* **1928** II, 1457; **1929** I, 3118). Übergang in Asparaginsäure durch Einw. von Ammoniak in Gegenwart von Enzymen aus Bact. coli: WOOLF, *Biochem. J.* **23**, 477, 478.

Bei der Vergärung mit Bact. coli oder Bac. lactis aerogenes bei Gegenwart von Natriumsulfit und Calciumcarbonat bildet sich Acetaldehyd (NAGAI, *Bio. Z.* **141**, 267). Gibt bei der Vergärung mit Bact. coli in Gegenwart von Formiat Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd (GREY, *Pr. roy. Soc.* [B] **96**, 160; *C.* **1924** I, 2786). Beim Wachstum von Bact. proteus auf Äpfelsäure + Nitrat entsteht Brenztraubensäure (QUASTEL, STEPHENSON, *Biochem. J.* **19**, 661, 662). Lactobacillus pentoaceticus n. sp. vergärt Äpfelsäure unter Bildung von Essigsäure, Milchsäure(?) und Kohlendioxyd (PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **41**, 440). Über Abbau durch Bakterien und Wachstum von Bakterien auf Äpfelsäure vgl. ferner MÜLLER-THURGAU, OSTERWALDER, *C.* **1920** II, 90; CONDELLI, *G.* **51** II, 310; WOLF, *Biochem. J.* **16**, 545; BRAUN, STAMATELAKIS, KONDO, *Bio. Z.* **145**, 390, 394; BRAUN, Mitarb., *Bio. Z.* **146**, 577; QUASTEL, STEPHENSON, *Biochem. J.* **19**, 661; QU., *Biochem. J.* **19**, 643; QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **23**, 131.

Bei der Vergärung von Kaliummalat und Ammoniummalat durch Aspergillus fumaricus entsteht Oxalsäure (SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 144). Abbau durch Mucor stolonifer in Gegenwart von Calciumcarbonat: BUTKEWITSCH, FEDOROW, *Bio. Z.* **207**, 303. Zersetzung durch verschiedene, aus Obst- und Traubenweinen isolierte Hefearten unter Luftzutritt: OSTERWALDER, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **67**, 292, 293; *C.* **1926** II, 1291. Ammoniummalat wird beim Schütteln mit einer wäßr. Suspension von Preßhefe im Sauerstoffstrom nicht angegriffen (LUNDIN, *Bio. Z.* **142**, 469). Abbau durch Eutorula mucigera n. sp.: BERWALD, *C.* **1924** II, 2669.

Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 966; vgl. a. physiologisches Verhalten von dl-Äpfelsäure, S. 289. Chemotaktische Wirkung von Äpfelsäure und Calciummalat gegenüber den Larven des Schiffsbohrwurms (Teredo norvegica): HARINGTON, *Biochem. J.* **15**, 737.

Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung: J. SCHMIDT in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. II, 1. Teil [Wien 1932], S. 375, 440. — A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II [Berlin 1935], S. 1104; Bd. VII [1938], S. 337.

Äpfelsäure gibt mit einer Lösung von Phosphormolybdänsäure und Ammoniumvanadat in konz. Schwefelsäure in der Kälte eine goldgelbe, allmählich in Grün übergehende Färbung, bei gelindem Erwärmen eine azurblaue Färbung (PARRI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 538; *C.* **1925** I, 994). Entfärbt (wie andere Oxycarbonsäuren) Phosphormolybdänsäure (MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 214). Beim Erwärmen von Äpfelsäure mit Orcin und konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Zufügen von Ammoniak tritt infolge Bildung von 5-Methylumbelliferon eine blaue Fluorescenz auf (CELSI, *Quím. Ind.* **3**, 205; *C.* **1926** II, 2207). Zum Nachweis mit Hilfe von β-Naphthol und konz. Schwefelsäure nach PINERUA (*Chem. N.* **75**, 61; *C. r.* **124**, 292) vgl. WORMALL, *Biochem. J.* **18**, 1195. Beim Erwärmen mit Pyrogallol und konz. Schwefelsäure tritt eine gelbe Färbung auf (EKKERT, *P. C. H.* **66**, 765; *C.* **1926** II, 1555). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Carbazol-Lösung und konz. Schwefelsäure eine braune Färbung; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, Abkühlen, Verdünnen mit etwas Wasser,

Zufügen von alkoh. Carbazol-Lösung und nochmaligen Erhitzen tritt eine gelbgrüne Färbung auf (DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 79). Modifikation des Nachweises nach DENIGÈS (*C. r.* **130** [1900], 34): CHALLENGER, KLEIN, *Soc.* **1929**, 1646. Versetzt man eine Lösung von Äpfelsäurediäthylester in 3 Vol. absol. Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol Hydrazinhydrat, so scheiden sich nach ca. 5 Min., zunächst am Boden und an den Gefäßwänden, charakteristische kugelige Aggregate von Äpfelsäuredihydrazid (F: 178–179°) ab; nach $^1/_2$ Stde. ist das Reaktionsgemisch zu einem festen Brei erstarrt (FRANZEN, OSTERTAG, *H.* **119**, 155). Nachweis durch Überführung in das Bis-benzylidenhydrazid (F: 164—165°): FR., O., *H.* **119**, 159. Nachweis als Diphenacylester neben anderen Säuren: RATHER, REID, *Am. Soc.* **43**, 631. Nachweis durch Oxydation mit Permanganat und mikrochemische Identifizierung des entstandenen Acetaldehyds als 4-Nitro-phenylhydrazon: GRIEBEL, WEISS, *Z. Unters. Lebensm.* **56**, 166; *C.* **1929** I, 1401. Mikrochemischer Nachweis durch Sublimation (Bildung von Maleinsäure und Fumarsäure): BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 338; durch Sublimation unter vermindertem Druck (in Pflanzengeweben): KLEIN, WERNER, *H.* **143**, 141; durch Umwandlung in das Silbersalz: BEHRENS-KLEY; auf Grund der Farbreaktion mit Diazobenzolsulfonsäure und Kalilauge (vgl. E I 151): SCHMALFUSS, KEITEL, *H.* **138**, 158.

Äpfelsäure läßt sich in Gegenwart anderer organischer Säuren, z. B. in Fruchtsäften und vergorenen Flüssigkeiten, durch Fällung als Bariumsalz und nachfolgende Polarisation in Uranylacetat- oder Ammoniummolybdat-Lösung bestimmen (AUERBACH, KRÜGER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **46**, 125, 177, 199, 203; *C.* **1924** I, 812, 2216). Polarimetrische Bestimmung in Gegenwart von Ammoniummolybdat in Muskeln neben Bernsteinsäure und Fumarsäure: NEEDHAM, *Biochem. J.* **21**, 742. Leitfähigkeitstitration von Natriummalat mit Bariumchlorid in wäßr. Alkohol: KOLTHOFF, *Fr.* **61**, 447. Potentiometrische Titration von Gemischen mit Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure und Natriumtartrat in Wasser bei 20°: AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 122, 126, 132, 139. Weitere Angaben über potentiometrische Titration s. S. 278, 279. Bestimmung neben anderen Säuren in Wein durch Extraktion mit Äther und Fällung als Silbersalz: v. FELLENBERG, *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **13**, 1; *C.* **1922** IV, 64, 677. Bestimmung in Fruchtsäften und Fruchtprodukten als Bariumsalz (neben Citronensäure): MUTTELET, *Ann. Falsificat.* **15**, 199; *C.* **1922** IV, 848; ESPESO, *Ann. Falsificat.* **21**, 202; *C.* **1928** II, 502. Zur Bestimmung neben Weinsäure und Citronensäure auf Grund der Löslichkeit des Bleisalzes in warmer verdünnter Essigsäure nach ALBAHARY (*C. r.* **144** [1907], 1232) vgl. NELSON, *J. Assoc. agric. Chemists* **9**, 378; *C.* **1927** I, 3152. Äpfelsäure läßt sich durch Abdampfen mit Natronlauge und Erhitzen auf 130° in Fumarsäure überführen; die erhaltene Fumarsäure bestimmt man durch Wägung als Quecksilber(I)-fumarat (HAHN, HAARMANN, *Z. Biol.* **89**, 160; *C.* **1929** II, 1949) oder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Osmiumtetroxyd und Fällung der entstandenen Traubensäure als Calciumsalz (NELSON, *J. Assoc. agric. Chemists* **9**, 379; *C.* **1927** I, 3152). Bestimmung in Tabak durch Veresterung und Überführung in das Dihydrazid: RUNDSHAGEN, *Ch. Z.* **50**, 764; *C.* **1926** II, 3122.

Salze der l(—)-Äpfelsäure, l-Malate.

Saures Ammonium-l-malat $NH_4C_4H_5O_5$. F: 158—159° (Zers.) (HOLMBERG, *B.* **61**, 1889). $[\alpha]_D^{18}$: —6,4° (Wasser; c = 6); Drehungsvermögen in Uranylnitrat-Lösung: Ho. — Natrium-l-malate: $NaC_4H_5O_5$. Kryoskopisches Verhalten in geschmolzenem Natriumsulfat-dekahydrat: DARMOIS, PÉRIN, *C. r.* **177**, 764. — $Na_2C_4H_4O_5$. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für Benzoesäure bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **155**, 253. Rotationsdispersion bei Gegenwart von Borsäure in wäßr. Lösung bei 20°: DARMOIS, *J. Chim. phys.* **23**, 147. — Kupfer-l-malate: $Cu(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Gibt das Krystallwasser bei 105° nicht ab (WARK, *Soc.* **123**, 1830); wird bei 100—110° wasserfrei (DARMOIS, *J. Phys. Rad.* [6] **5** [1924], 229). $[\alpha]_{546}$: —40,2°; $[\alpha]_{436}$: —34,5° (Wasser; c = 20); Rotationsdispersion in Wasser und Änderung des Drehungsvermögens bei der Neutralisation mit Natronlauge oder Ammoniak: D., *C. r.* **178**, 1982; *J. Phys. Rad.* [6] **5**, 232, 234. Kupferionen-Konzentration in 0,05 n-wäßriger Lösung: W., *Soc.* **123**, 1838. Neutralisiert 3 Mol Natronlauge; Kupferhydroxyd wird erst nach weiterem Zusatz von ca. 1 Mol Natronlauge ausgefällt; die intensiv violettblauen alkalischen Lösungen werden durch Glucose reduziert (W., *Soc.* **123**, 1831; vgl. D.). — $CuC_4H_4O_5$. Formulierung als $H[CuC_4H_3O_5]$: WARK, *Soc.* **123**, 1827, 1831; **125**, 2006. *B.* Aus dem Salz $CuC_4H_4O_5 + 3H_2O$ beim Trocknen bei 110° oder über Phosphorpentoxyd im Vakuum (W., *Soc.* **123**, 1827, 1830). Lavendelblau. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: W., *Soc.* **123**, 1837. Kupferionen-Konzentration in wäßr. Lösung: W., *Soc.* **123**, 1838, 1839. Neutralisiert 1 Mol Natronlauge unter Bildung des Salzes $Na[CuC_4H_3O_5]$ (S. 282); bei weiterem Zusatz von Natronlauge wird der größte Teil des Kupfers als Hydroxyd aus den violettblauen Lösungen gefällt; bei Zusatz von sehr konz. Natronlauge können erhebliche Mengen Kupfer in Lösung bleiben. — $CuC_4H_4O_5 + 3H_2O$. Tief-

blaue Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (WARK, *Soc.* **123**, 1830). Verhält sich gegen Natronlauge wie die wasserfreie Verbindung. Kupferionen-Konzentration von Lösungen in Wasser, Natronlauge und Kaliumchlorid-Lösung: W., *Soc.* **123**, 1837, 1838, 1839. — $Cu_3(C_4H_3O_5)_2$ + aq. Formulierung als $Cu[CuC_4H_3O_5]_2$ + aq: WARK, *Soc.* **123**, 1828, 1835. Grüne Krystalle. Enthält nach dem Trocknen bei 30—35° 7 H_2O (DARMOIS, *C. r.* **178**, 1983; *J. Phys. Rad.* [6] **5**, 229, 230), nach dem Trocknen bei 100° 5 H_2O (W., *Soc.* **123**, 1830). Sehr schwer löslich oder fast unlöslich in Wasser (W.; D.); leicht löslich in Säuren und in Ammoniak mit außerordentlich intensiver Farbe (W.). Drehungsvermögen in wäßr. Lösung und Einfluß von Salzsäure darauf: D. Wasserabspaltung bei 130—175°: D. — $Cu_3(C_4H_3O_5)_2 + CuO + 5H_2O$. Bläulichgrüne Krystalle (WARK, *Soc.* **123**, 1836). — $NH_4[CuC_4H_3O_5] + 4H_2O$. Blaue, zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Aceton + Wasser) (W., *Soc.* **123**, 1833). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: W., *Soc.* **123**, 1837. Kupferionen-Konzentration einer 0,05 n-Lösung bei 18°: W., *Soc.* **123**, 1838. — $Na[CuC_4H_3O_5] + 4H_2O$. Zur Konstitution vgl. W., *Soc.* **123**, 1827; **125**, 2005. Tiefblaue Krystalle. Wird bei 120° wasserfrei; zersetzt sich von 130° an (W., *Soc.* **123**, 1833). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: W., *Soc.* **123**, 1837. Kupferionen-Konzentration in wäßr. Lösung: W., *Soc.* **123**, 1838. — $K[CuC_4H_3O_5]$ (bei 100°). Krystalle. Wurde nicht rein erhalten (W., *Soc.* **123**, 1833). — $Ag[CuC_4H_3O_5] + 2H_2O$(?). Hellblaue Körner. Zersetzt sich am Licht (W., *Soc.* **123**, 1834). — $Ba[CuC_4H_3O_5]_2 + 7(?)H_2O$. Hellblaue Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (W., *Soc.* **123**, 1834).

Magnesium-l-malat $MgC_4H_4O_5 + 3H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 2,02, bei 12,5° 2,28, bei 25° 2,54, bei 37,5° 2,80 g wasserfreies Salz (DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 761). — Calcium-l-malate: $CaC_4H_4O_5 + H_2O$. 1 l Alkohol von 70 Vol.-% löst bei Zimmertemperatur 0,54 g $CaC_4H_4O_5 + H_2O$ (AUERBACH, KRÜGER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **46** [1923], 178). — $CaC_4H_4O_5 + 2H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,67, bei 12,5° 0,81, bei 25° 0,92, bei 37,5° 1,01 g wasserfreies Salz (D., C.). — Strontium-l-malat $SrC_4H_4O_5 + 4H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,19, bei 12,5° 0,33, bei 25° 0,49, bei 37,5° 0,78 g wasserfreies Salz (D., C.). — Barium-l-malat $BaC_4H_4O_5$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 1,02, bei 12,5° 1,15, bei 25° 1,24, bei 37,5° 1,31 g wasserfreies Salz (D., C.); das Salz ist sehr schwer löslich in Alkohol von 89 Vol.-% (AU., KR., *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **46**, 180). — $Ba[CuC_4H_3O_5]_2 + 7(?)H_2O$ s. o.

$[NH_4C_4H_4O_5]_3B$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (DARMOIS, *J. Chim. phys.* **23**, 154). Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: $[\alpha]_{578}^{20}$: —6,4° (c = 1), —8,2° (c = 3), —9,7° (c = 5), —10,3° (c = 10), —11,3° (c = 25—30).

Blei-l-malate: $PbC_4H_4O_5$. Amorph. Bei 18° lösen sich in 1 l Wasser 902 mg, in 1 l Alkohol von 50 Gew.-% 26 mg (AUERBACH, WEBER, *Z. anorg. Ch.* **147**, 75, 79). Löslichkeit in 0,01 n- und 0,1 n-Salzsäure und in Natriumacetat- und Ammoniumacetat-Lösung: AU., W. p_H der gesättigten wäßrigen Lösung bei 18°: 5,9. — $PbC_4H_4O_5 + 2H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,015, bei 12,5° 0,027, bei 25° 0,052, bei 37,5° 0,089 g wasserfreies Salz (DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 761). — Basisches Wismutsalz. Amorph. Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Eisessig; löslich in Alkalilaugen (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 1, 6; *C.* **1927** II, 1729). Wird durch Mineralsäuren zersetzt; ist gegen Essigsäure beständig. Wirkung auf Mäusespirochäten: BR., Mitarb.

Chrom(III)-malat $Cr_2(C_4H_4O_5)_3$. *B.* Durch Umsetzung von Blei-l-malat mit violettem Chrom(III)-sulfat in verd. Essigsäure bei 100° (BARLOT, PANAITOPOL, *Bl.* [4] **33**, 309). Grünlichgraue Krystalle. Das aus der Reaktions-Lösung mit Aceton gefällte Salz zerfließt an feuchter Luft zu einer grünen Flüssigkeit; das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Salz ist an der Luft unverändert haltbar. Schwer löslich in kaltem Wasser; löst sich allmählich in heißem Wasser und geht dabei in das nachfolgende Salz über. — $H_5[Cr_4(C_4H_4O_5)_6(OH)_5(H_2O)_8]$. Dunkelgrün. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen grün, beim Abkühlen wieder blauviolett (B., P., *Bl.* [4] **33**, 310). Neutralisiert bei der Titration mit Methylorange als Indikator 2, mit Phenolphthalein weitere 3 Mol Natronlauge. — $Pb_5[Cr_4(C_4H_4O_5)_6(OH)_5(H_2O)_8]_2$. Grünlichgraue Krystalle (B., P., *Bl.* [4] **33**, 311).

Molybdänsäure-l-malate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53: Molybdän [Berlin 1935], S. 330. — Ammonium-molybdo-di-l-malate: $(NH_4)_2H_2[MoO_3(C_4H_4O_5)_2]$ (H 427 als $(NH_4)_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2]$ beschrieben). Krystalle. $[\alpha]_{578}$: —66° (Wasser; c = 20); Rotationsdispersion: DARMOIS, *C. r.* **174**, 295; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 69. Wird durch Alkalien in Molybdate und Malate gespalten (D., *C. r.* **174**, 295; *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 69). Änderung des Drehungsvermögens durch Einw. von Säuren: D., *Bl. Soc. chim. Belg.* **36** [1927], 69. — $(NH_4)_4[MoO_3(C_4H_4O_5)_2]$. Krystallinisch. $[\alpha]_{578}$: —62,3° (Wasser; c = 20); Rotationsdispersion: D., *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 69; vgl. D., *C. r.* **174**, 296. Wird durch Alkalien unter Bildung von Malat und Molybdat zersetzt (D., *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 69). — Natrium-molybdo-di-l-malate: $Na_2H_2[MoO_3(C_4H_4O_5)_2]$ (H 427 als $Na_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] + 3H_2O$ beschrieben). Bildung aus l(—)-Äpfelsäure und

Natriummolybdat in wäßr. Lösung: DARMOIS, *C. r.* **174**, 296; *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 69; HONNELAITRE, *A. ch.* [10] **3**, 15; PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **1928**, 3015. Kryoskopisches Verhalten in geschmolzenem Natriumsulfat-dekahydrat: D., PÉRIN, *C. r.* **177**, 765. $[\alpha]_{578}$: —55,1° (Wasser; c = 20) (D., *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 68), —38,5° (Wasser; c = 1), —31,5° (c = 0,5), —12,5° (c = 0,1), —2° (c = 0,05), +11° (c = 0,025); Rotationsdispersion: Ho., *A. ch.* [10] **3**, 27; vgl. a. PA., BU., *Soc.* **1928**, 3009, 3016. — $Na_4[MoO_3(C_4H_4O_5)_2]$. Krystalle (D., *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 69; Ho., *A. ch.* [10] **3**, 16). Ist in Lösung linksdrehend (D.; Ho.). — Kalium-molybdo-di-l-malat $K_2H_2[MoO_3(C_4H_4O_5)_2]$ (H 427 als $K_2[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] + 2H_2O$ beschrieben). $[\alpha]_{578}^{20}$: —48,7° (Wasser; c = 20); Rotationsdispersion: DARMOIS, DESCAMPS, *C. r.* **185**, 706. Änderung des Drehungsvermögens bei der Einw. von Kalilauge: DA., *Bl.* [4] **39**, 1526.

Ammonium-dimolybdo-l-malat $(NH_4)_4[(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2] + 5H_2O$. Zum Mol.-Gew. vgl. DARMOIS, PÉRIN, *C. r.* **177**, 765. *B.* Aus l(—)-Äpfelsäure oder Ammonium-l-malat und Molybdänsäure + Ammoniak oder Ammoniummolybdat (DARMOIS, *C. r.* **171**, 350; **172**, 1486; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 61; HONNELAITRE, *A. ch.* [10] **3**, 12). Durch Einw. von Ammoniak und Molybdänsäure auf l(—)-Äpfelsäurediäthylester in heißer wäßriger Lösung (DA., *C. r.* **176**, 1142; **182**, 455; *Bl.* [4] **43**, 1220). Bildung aus dl-Äpfelsäure s. S. 277. Krystalle (aus Wasser). Monoklin hemiedrisch (DUFFOUR, *Bl. Soc. franç. Min.* **45**, 94; *C.* **1923** III, 610). Kryoskopisches Verhalten in Wasser und in geschmolzenem Natriumsulfat-dekahydrat: DA., PÉRIN, *C. r.* **177**, 763, 765. Dichte wäßr. Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: DA., *Bl.* [4] **39**, 627. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion im krystallinen Zustand: LONGCHAMBON, *C. r.* **173**, 91; **175**, 175; *Bl. Soc. franç. Min.* **45** [1922], 243. Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: $[\alpha]_{578}$: +219° (c = 7—40), 213° (c = 5), 210° (c = 2), 206° (c = 1) (DARMOIS, *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 63); $[\alpha]_{578,0}^{20}$: +217,8°; $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +253,1° (c = 10) (DA., DESCAMPS, *C. r.* **185**, 705); $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +256,5° (c = 40), +253,8° (c = 10), +250,3° (c = 5), +237,0° (c = 1), +224,0° (c = 0,5), +153° (c = 0,05), +62,5° (c = 0,01) (DA., GABIANO, *C. r.* **182**, 270; DA., *Bl.* [4] **39**, 625, 626). Drehungsvermögen für λ = 546,1 mμ in Wasser und Kaliumchlorid-Lösung bei verschiedenen Konzentrationen: DARMOIS, *C. r.* **182**, 1212. Rotationsdispersion in wäßr. Lösung: DA., *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 63; DA., DESCAMPS; in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: DA., *Bl.* [4] **39**, 627. In Gegenwart von Mineralsäuren und organischen Säuren wird die Drehung herabgesetzt; bei Zusatz von Salzsäure oder Oxalsäure kann Linksdreheung auftreten (DA., *C. r.* **174**, 1063; *Bl.* [4] **39**, 629, 723; DA., HONNELAITRE, *C. r.* **179**, 630; Ho., *A. ch.* [10] **3**, 43; vgl. a. DA., *Bl. Soc. chim. Belg.* **36** [1927], 68). Ammoniak und Natronlauge setzen das Drehungsvermögen ebenfalls herab (DA., *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 64; *Bl.* [4] **39**, 1516). Einfluß der Neutralisation mit Natronlauge auf die Drehung in Gegenwart von Salzsäure: DARMOIS, HONNELAITRE, *C. r.* **179**, 630; DA., *Bl.* [4] **39**, 636; Ho., *A. ch.* [10] **3**, 41. Drehungsvermögen in Gegenwart von Mannit und aromatischen Polyoxyverbindungen: DA., Ho., *C. r.* **179**, 630; DA., *Bl.* [4] **39**, 723; Ho., *A. ch.* [10] **3**, 47, 49; in Gegenwart von Oxalsäure-monoäthylester und -diäthylester: DA., *C. r.* **181**, 1137; *Bl.* [4] **39**, 726; in Gegenwart von Dimethylsulfat und Chloressigsäureäthylester: DA., *Bl.* [4] **39**, 641. Die Geschwindigkeit der Drehungsänderung in Gegenwart von Estern kann als Maß für die Hydrolysengeschwindigkeit der Ester dienen (DA., *Bl.* [4] **39**, 642, 731). Ammonium-dimolybdo-l-malat ist im Dunkeln unverändert haltbar, färbt sich aber am Licht grün oder violett, gelegentlich auch orange; in Lösung erfolgen diese Veränderungen schneller; Reduktionsmittel bewirken Blaufärbung (DA., *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 63).

Lithium-dimolybdo-l-malat $Li_4[(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2] + 12H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (DARMOIS, GABIANO, *C. r.* **182**, 270; D., *Bl.* [4] **39**, 624). Molekularrotation $[M]_{546,1}^{20}$ in Wasser zwischen c = 1 (+2350°) und c = 40 (+2545°): D., G.; D., *Bl.* [4] **39**, 626. — Natrium-dimolybdo-l-malat $Na_4[(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2] + 9H_2O$. Über das Molekulargewicht vgl. DARMOIS, PÉRIN, *C. r.* **177**, 765. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (D., *Bl.* [4] **39**, 624). $[\alpha]_{578}$: +184,0° (Wasser; c = 1), +192,1° (c = 3), +197,0° (c = 7,5), +201,5° (c = 15), +208,0° (c = 29,4) (D., *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 64); Molekularrotation $[M]_{546,1}^{20}$ in Wasser zwischen c = 1 (+2340°) und c = 40 (+2560°): D., GABIANO, *C. r.* **182**, 271; *Bl.* [4] **39**, 626. — Kalium-dimolybdo-l-malat $K_4[(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2] + 5H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (D., *Bl.* [4] **39**, 624). Molekularrotation $[M]_{546,1}^{20}$ in Wasser zwischen c = 1 (+2380°) und c = 40 (+2560°): D., G., *C. r.* **182**, 271; *Bl.* [4] **39**, 626. — Calcium-dimolybdo-l-malat $Ca_2[(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2] + 18H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (D., *Bl.* [4] **39**, 624). Molekularrotation $[M]_{546,1}^{20}$ in Wasser zwischen c = 1 (+2310°) und c = 40 (+2550°): D., G., *C. r.* **182**, 271; D., *Bl.* [4] **39**, 626. — Barium-dimolybdo-l-malat $Ba_2[(MoO_3)_4(C_4H_4O_5)_2] + 12H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (D., *Bl.* [4] **39**, 624). Molekularrotation $[M]_{546,1}^{20}$ in Wasser zwischen c = 0,5 (+2220°) und c = 5 (+2480°): D., G., *C. r.* **182**, 271; D., *Bl.* [4] **39**, 626.

Wolframsäure-l-malate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 54: Wolfram [Berlin 1933], S. 335. — Uranyl-l-äpfelsäure $H_2[UO_3(C_4H_4O_5)]$. Einfluß der Neutralisation mit Natronlauge auf das Drehungsvermögen: DARMOIS, *C. r.* **177**, 51. — Basisches Uranyl-l-malat. Citronengelb, mikrokrystallinisch. Verändert sich beim Erhitzen auf 300° nur wenig (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 252). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Oxydation von Eisen(II)-l-malat durch Sauerstoff in Gegenwart von Pilzextrakten: WOLFF, *C. r.* **182**, 344; W., LOISELEUR, *C. r.* **183**, 1134; vgl. BERTRAND, *C. r.* **183**, 1136. — l-Malato-dekammin-kobalt(III)-salze: $[Co_2(NH_3)_{10}(C_4H_4O_5)](NO_3)_4$. Hellrote Krystalle (DUFF, *Soc.* **123**, 561, 567). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* **123**, 573. Gibt mit Kaliumchromat in warmer wäßriger Lösung einen braunen Niederschlag. — $[Co_2(NH_3)_{10}(C_4H_4O_5)](NO_3)_2(C_4H_4O_5)$. Hellrote Krystalle (D.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* **123**, 573. Gibt mit Kaliumchromat-Lösung einen gelben Niederschlag.

Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_5$. Prismen (aus Wasser). F: 197—198° (unkorr.) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **59**, 9). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in ca. 50 Tln. Wasser von 10°; löst sich in Aceton bei 7° zu ca. 0,47%. Unlöslich in Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{18}$: +146° (Wasser; c = 2).

Funktionelle Derivate der l(−)-Äpfelsäure.

l(—)-Acetoxybernsteinsäure, l(—)-Acetyläpfelsäure $C_6H_8O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 429; E I 152). F: 139—140° (bei schnellem Erhitzen), 135—136° (bei langsamem Erhitzen); $[\alpha]_D^{18}$: —24,1° (in Essigester; c = 5) (HOLMBERG, *B.* **60**, 2193 Anm.). — Wird beim Erwärmen mit Kupferoxyd und Wasser hydrolysiert (H., *B.* **60**, 2210). Geschwindigkeit der Hydrolyse bei Gegenwart von Kupfersulfat in neutraler wäßriger Lösung bei 25°: H., *B.* **60**, 2191 Anm. 17.

l(+)-[Dithiocarbäthoxy-oxy]-bernsteinsäure, l(+)-O-Dithiocarbäthoxy-äpfelsäure, „l(+)-Äthylcarbothiolonäpfelsäure" $C_7H_{10}O_5S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von 1 Mol Schwefelkohlenstoff und überschüssigem Äthylbromid auf eine Lösung von 1 Mol l(−)-Äpfelsäure in 2 Mol verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (HOLMBERG, *B.* **58**, 1825). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 147—148° (bei langsamem Erhitzen), 150—151° (bei schnellem Erhitzen). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 25,0 g/l; leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in kaltem Chloroform oder Benzol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff. $[\alpha]_D^{18}$: +28,2° (absol. Alkohol; c = 5), +24,8° (Essigester; c = 5), +33,4° (Aceton; c = 5), +44,1° (Wasser; c = 2,1), +28,9° (saures Kaliumsalz in Wasser; c = 2, bezogen auf freie Säure), +51,5° (neutrales Kaliumsalz in Wasser; c = 2, bezogen auf freie Säure), +47,7° (neutrales Bariumsalz in Wasser; c = 2, bezogen auf freie Säure). — Bei 5-stdg. Erhitzen der festen Säure auf 122° oder bei längerem Erwärmen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad erfolgt teils Zersetzung, teils weitgehende Racemisierung; bei der Spaltung durch Erwärmen einer mit Kalilauge neutralisierten wäßrigen Lösung tritt nur geringfügige Racemisierung ein.

l(—)-Nitryloxybernsteinsäure, l(—)-Äpfelsäurenitrat, „l(—)-Nitroäpfelsäure" $C_4H_5O_7N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$ (H 429). *B.* Zur Bildung durch Behandeln von l(−)-Äpfelsäure mit Salpeterschwefelsäure nach DUVAL, *Bl.* [3] **29**, 679 vgl. LACHMAN, *Am. Soc.* **43**, 2085. Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Silbernitrat auf l(−)-Brombernsteinsäure in wäßr. Lösung (HOLMBERG, *B.* **61**, 1892). Neben l(−)-Äpfelsäure bei der Einw. von Natriumnitrit auf l(+)-Asparaginsäure bei Gegenwart von Natriumnitrat in Wasser oder in verd. Salpetersäure (H., *B.* **61**, 1901). — Prismen (aus Äther, Essigester oder Aceton durch Benzol gefällt). F: 113—115° (Zers.) (H., *B.* **61**, 1887), 110—112° (Zers.) (L.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Ligroin und Benzol (L.). $[\alpha]_D^{18}$: —36,8° (absol. Alkohol; c = 6), —38,6° (Aceton; c = 6), —42,8° (Essigester; c = 6), —23,1° (Wasser; c = 6) (H., *B.* **61**, 1888).

Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in kaltem Wasser unter Durchleiten von Kohlendioxyd oder mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung l(—)-Äpfelsäure (HOLMBERG, *B.* **61**, 1888). Über Racemisierung und Umwandlung in Fumarsäure bei der Einw. von 1n-Natronlauge, 0,5n-Salpetersäure oder Kupferoxyd und Wasser vgl. H., *B.* **61**, 1890. Bei der Verseifung mit wäßriger oder methylalkoholischer Natronlauge und beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat entstehen Nitrat und Nitrit (LACHMAN, *Am. Soc.* **43**, 2086). Wird beim Erhitzen mit wäßr. Sulfanilsäure-Lösung teilweise in Oxalessigsäure übergeführt; Sulfanilsäure geht dabei unter Stickstoffentwicklung in Phenol-sulfonsäure-(4) über; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 100°: L. — $NaC_4H_4O_7N$. Tafeln oder Prismen. $[\alpha]_D^{18}$: —26,7° (Wasser; c = 6, bezogen auf freie Säure) (H., *B.* **61**, 1888). — $Na_2C_4H_3O_7N + 2H_2O$. Krystalle. Explodiert beim Erhitzen (L.). Sehr leicht löslich

in Wasser (L.). $[\alpha]_D^{18}$: —10,5° (Wasser; c = 6, bezogen auf freie Säure) (H., *B.* **61**, 1888). — $Ag_2C_4H_3O_7N$. Tafeln oder Prismen (H.). Explodiert beim Erhitzen (L.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (L.).

l(—)-Äpfelsäuredimethylester, l(—)-Dimethylmalat $C_6H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 429; E I 152). $[\alpha]_{578,0}^{3}$: —5,37°; $[\alpha]_{578,0}^{17}$: —5,58°; $[\alpha]_{578,0}^{19}$: —5,55°; $[\alpha]_{578,0}^{95}$: —6,49°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 3°, 17°, 19° und 95°: LUCAS, BIQUARD, *C. r.* **189**, 1078. — Liefert mit Phosphoroxychlorid in Pyridin anfangs unter Kühlung mit Kältemischung, zuletzt bei Zimmertemperatur d(+)-Chlorbernsteinsäure-dimethylester (WAGNER-JAUREGG, *Helv.* **12**, 63).

l(—)-Acetoxybernsteinsäure-dimethylester, l(—)-Acetyläpfelsäure-dimethylester $C_8H_{12}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 430). *B.* Aus l(—)-Acetyläpfelsäure-dichlorid und Methanol bei Gegenwart von Pyridin in Äther bei —15° (FREUDENBERG, LUCHS, *B.* **61**, 1089). — Kp_{14}: 133°.

l(—)-Äpfelsäurediäthylester, l(—)-Diäthylmalat $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 430; E I 153). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. $[\alpha]_D^{18,5}$: —10,12° (flüssig) (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 514). — Gibt mit Thionylbromid und Pyridin unter Eiskühlung teilweise racemisierten d(+)-Brombernsteinsäure-diäthylester (K., W.-J.), mit Phosphoroxychlorid und Pyridin in der Kälte d(+)-Chlorbernsteinsäure-diäthylester (W.-J., *Helv.* **12**, 63). Wird in wäßr. Lösung durch Molybdänsäure und Molybdate bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändert, bei 80° allmählich unter Bildung komplexer Molybdänsäuremalate verseift; polarimetrische Verfolgung des Reaktionsverlaufs: DARMOIS, *C. r.* **176**, 1142; **182**, 455; *Bl.* [4] **43**, 1216, 1218. Als Endprodukt der Einw. von Ammoniummolybdat oder Molybdänsäure + Ammoniak erhält man Ammonium-dimolybdo-l-malat (S. 283) (D.). Liefert bei 36-stdg. Kochen mit Natriumcyanessigester in Alkohol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure α-Cyan-tricarballylsäure-triäthylester und ein saures Produkt, das bei der Destillation 3-Cyan-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester gibt (INGOLD, *Soc.* **119**, 336, 340).

l(—)-Formyloxybernsteinsäure-diäthylester, l(—)-Formyläpfelsäure-diäthylester $C_9H_{14}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von l(—)-Äpfelsäurediäthylester mit 2 Tln. Ameisensäure (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2403). — Kp_2: 120—121°. D^{17}: 1,146; D^{100}: 1,070. $[\alpha]_{578}^{17}$: —25,68°; $[\alpha]_{578}^{100}$: —26,65°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 17° und 100°: F., N.

l(—)-Acetoxybernsteinsäure-diäthylester, l(—)-Acetyläpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 431; E I 153). *B.* Aus l(—)-Äpfelsäurediäthylester durch Einw. von Acetanhydrid und Pyridin anfangs unter Kühlung, zuletzt bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2403). — Kp_{10}: 139°. D^{20}: 1,125; D^{100}: 1,039. $[\alpha]_{578}^{20}$: —22,97°; $[\alpha]_{578}^{100}$: —29,09°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und 100°: F., N.

l(—)-Önanthoyloxybernsteinsäure-diäthylester, l(—)-Önanthoyl-äpfelsäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 432; E I 153). *B.* Aus l(—)-Äpfelsäurediäthylester, Önanthoylchlorid und Pyridin anfangs in der Kälte, zuletzt bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2403). — Kp_2: 140°. D^{100}: 0,969. $[\alpha]_{578}^{20}$: —19,80°; $[\alpha]_{578}^{100}$: —23,18°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und 100°: F., N.

l(—)-Nitryloxybernsteinsäure-diäthylester, „l(—)-Nitroäpfelsäure-diäthylester" $C_8H_{13}O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 432). D_4^{20}: 1,202; $[\alpha]_D^{20}$: —30,55° (unverdünnt) (HOLMBERG, *B.* **61**, 1888).

l(—)-Äpfelsäure-bis-[β.β'-dimethoxy-isopropylester] (?) $C_{14}H_{26}O_9 = (CH_3 \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$ (?). *B.* Aus l(—)-Äpfelsäure und Glycerin-α.α'-dimethyläther (E II **1**, 590) in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur (GILCHRIST, PURVES, *Soc.* **127**, 2743). — Zähflüssiges Öl. $Kp_{0,5}$: 200°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Chloroform. $[\alpha]_D^{15}$: —10,6° (Chloroform; c = 9).

l(—)-Methoxybernsteinsäure-dichlorid, l(—)-Methoxysuccinylchlorid, l(—)-O-Methyl-äpfelsäure-dichlorid $C_5H_6O_3Cl_2 = ClOC \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot COCl$ (E I 153). D^{22}: 1,341 (FREUDENBERG, LUCHS, *B.* **61**, 1088). $[\alpha]_D^{22}$: —44,6° (unverdünnt); Rotationsdispersion: F., L.

l(—)-Acetoxybernsteinsäure-dichlorid, l(—)-Acetoxysuccinylchlorid, l(—)-Acetyläpfelsäure-dichlorid $C_6H_6O_4Cl_2 = ClOC \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf l(—)-Acetyläpfelsäure in Acetylchlorid bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2406) oder in Chloroform bei 30—40° (F., LUCHS, *B.* **61**, 1089). — Kp_{14}: 118° (F., N.; F., L.). D^{22}: 1,377 (F., L.). $[\alpha]_D^{22}$: —13,1° (unverdünnt); Rotationsdispersion: F., L.

l(—)-Äpfelsäure-β-amid, l(—)-β-Malamidsäure $C_4H_7O_4N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 435; E I 153). *B.* Durch Einw. von Silberoxyd auf l(—)-α-Chlor-bernsteinsäure-

α'-amid in heißem Wasser (HOLMBERG, *B.* **59**, 1579). Bei der Einw. von Silberchlorid auf das Natriumsalz des l(−)-α-Brom-bernsteinsäure-α'-amids in heißer wäßriger Lösung (HOLMBERG, *B.* **59**, 1580).

l(—)-Äpfelsäurediamid, l(—)-Malamid $C_4H_8O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 435; E I 154). F: 156,5—158° (Zers.) (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* **121**, 1360), 156—157° (FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1352). $[\alpha]_D$: —56,6° (Methanol; c = 1.2), —68,1° (Pyridin; c = 0,8) (McK., SM.); $[\alpha]^{20}_{578}$: —40,4° (Wasser; p = 10) (FR., BR.). Einfluß auf das elektrische Leitvermögen von Borsäure in Wasser bei 25°: COOPS, zit. bei BÖESEKEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 201; *C.* **1926** I, 26.

l(—)-Methoxybernsteinsäure-diamid, l(—)-Methoxysuccinamid, l(—)-O-Methyl-malamid $C_5H_{10}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 154). Schwer löslich in Alkohol (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* **121**, 1360). — Drehungsänderung bei der Einw. von alkoh. Kalilauge: MCK., SM.

l(—)-Äpfelsäuredihydrazid $C_4H_{10}O_3N_4$ = $H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (E I 154). *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Hydrazin-l-malat auf 110° (FRANZEN, OSTERTAG, *H.* **119**, 153). Aus Malid-diäthylester und Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (F., O., *H.* **122**, 296). — F: 178—179° (F., O., *H.* **119**, 155; **122**, 296). 1 g löst sich in ca. 800 cm³ siedendem Alkohol (F., HELWERT, *H.* **122**, 54).

c) *Substitutionsprodukte und Schwefelanaloga der aktiven Äpfelsäuren.*

Akt. α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäuren, akt. β-Chlor-äpfelsäuren $C_4H_5O_5Cl$ = $HO_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Die β-Chlor-äpfelsäuren sind in 4 opt.-akt. Modifikationen (Formeln A, B, C und D) bekannt, denen zwei inakt. spaltbare Modifikationen (Formeln A + B und C + D) entsprechen. Zur Konfiguration der einzelnen Formen vgl. KUHN, ZELL, *B.* **59**,

A.	B.	C.	D.
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
HC·OH	HO·CH	HC·OH	HO·CH
HC·Cl	Cl·CH	Cl·CH	HC·Cl
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
Linksdrehende	Rechtsdrehende	Rechtsdrehende	Linksdrehende
β-Chlor-äpfelsäure I		β-Chlor-äpfelsäure II	

2516; K., WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 490; G. WITTIG, Stereochemie [Leipzig 1930], S. 32, 66, 80; K. FREUDENBERG, TH. WAGNER-JAUREGG in K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig und Wien 1933], S. 686, 900.

α) ***Linksdrehende β-Chlor-äpfelsäure I, (—)-β-Chlor-äpfelsäure I, „d-Oxy-l-chlor-bernsteinsäure"*** $C_4H_5O_5Cl$, Formel A. *B.* Aus linksdrehender trans-Oxidobernsteinsäure (Syst. Nr. 2593) durch längere Einw. von bei —10° mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther bei Zimmertemperatur unter Druck (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2518). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 165—166° (unkorr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, schwer in Petroläther und Chloroform. $[\alpha]^{18}_D$: — 8,0° (Wasser; c = 1,6); $[\alpha]^{20}_D$: —7,3° (Wasser; c = 3), —11,5° (Alkohol; c = 3), —22,8° (Chloroform + Methanol; c = 4), —31,1° (Essigester; c = 3); Rotationsdispersion in Wasser, Alkohol, Essigester und Chloroform + Methanol: K., Z., *B.* **59**, 2521. — Wird in wäßr. Lösung durch einen mit Platindraht umwickelten Zinkstreifen zu d(+)-Äpfelsäure reduziert. Gibt bei 48-stdg. Kochen mit Wasser d(+)-Weinsäure und wenig Mesoweinsäure. Bei der Einw. von verd. Natronlauge oder beim Schütteln mit Silberoxyd und Wasser erhält man linksdrehende trans-Oxidobernsteinsäure. — $KC_4H_4O_5Cl$. Prismen. — $BaC_4H_3O_5Cl + 3H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_6H_9O_5Cl$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von linksdrehender β-Chlor-äpfelsäure I mit methylalkoholischer Salzsäure (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2519). — Öl. $Kp_{14,5}$: 140°. D^{20}_4: 1,3598. n^{20}_D: 1,4594. $[\alpha]^{20}_D$: —22,05° (unverdünnt).

Acetat des Dimethylesters $C_8H_{11}O_6Cl$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CHCl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von je 1,2 Mol Thionylchlorid und Pyridin auf 1 Mol d(+)-Acetylweinsäure-dimethylester in Chloroform, anfangs in der Kälte, zuletzt bei 110° (FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1349). — Enthält ca. 4% des entsprechenden Derivats der (+)-β-Chlor-äpfelsäure II (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2517). — Öl. Kp_{9-10}: 139—140°; D^{15}: 1,298; α^{25}_D: + 4,00° (l = 10 cm) (F., B.). — Liefert bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer und wäßriger Salzsäure und nachfolgenden Reduktion mit einem mit Platindraht umwickelten Zinkstab in Wasser d(+)-Äpfelsäure (F., B.). Bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer und wäßriger Salz-

säure und nachfolgenden Einw. von verd. Natronlauge in der Kälte oder bei Zimmertemperatur erhält man linksdrehende trans-Oxidobernsteinsäure und geringe Mengen cis-Oxidobernsteinsäure (K., Z.).

Diäthylester $C_8H_{13}O_5Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von linksdrehender β-Chlor-äpfelsäure I mit alkoh. Salzsäure (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2519). Neben anderen Produkten bei der Einw. von 1 Mol Thionylchlorid und 1 Mol Pyridin auf d(+)-Weinsäurediäthylester in Chloroform, anfangs in der Kälte, zuletzt bei 110° (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 513). — Öl. Kp_{11}: 147°; D_4^{20}: 1,2366; n_D^{20}: 1,4524; $[\alpha]_D^{20}$: —16,82° (unverdünnt) (K., Z.). — Gibt bei 24-stdg. Einw. von konz. Salzsäure und nachfolgender Verseifung mit kalter verdünnter Natronlauge linksdrehende trans-Oxidobernsteinsäure; bei direkter Verseifung mit verd. Natronlauge wird diese Säure in teilweise racemisierter Form erhalten (K., W.-J.).

β) ***Rechtsdrehende β-Chlor-äpfelsäure I, (+)-β-Chlor-äpfelsäure I, „l-Oxy-d-chlor-bernsteinsäure"*** $C_4H_5O_5Cl$, Formel B auf S. 286. *B.* Durch Spaltung von dl-β-Chlor-äpfelsäure I (S. 286) mit Hilfe von Brucin in warmem wäßrigem Alkohol (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 482). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Zersetzt sich bei 166—167°. $[\alpha]_D^{19}$: + 7,1° (Wasser; c = 2). — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser l(—)-Weinsäure. Geht bei der Einw. von verd. Natronlauge in rechtsdrehende trans-Oxidobernsteinsäure über. — Brucinsalz. F: 190° (Zers.).

γ) ***Rechtsdrehende β-Chlor-äpfelsäure II, (+)-β-Chlor-äpfelsäure II, „d-Oxy-d-chlor-bernsteinsäure"*** $C_4H_5O_5Cl$, Formel C auf S. 286. *B.* Das Morphinsalz scheidet sich bei der Spaltung von dl-β-Chlor-äpfelsäure II (S. 286) mit Hilfe von Morphin in alkoh. Lösung zuerst aus; man zerlegt das Morphinsalz mit Kaliumdisulfat (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2516, 2520). — Pyramiden (aus Essigester). F: 166—167° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +9,4° (Wasser; c = 2,5). — Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Mesoweinsäure über. Bei der Einw. von etwas mehr als 3 Mol wäßr. Alkali entsteht cis-Oxidobernsteinsäure. — Morphinsalz. Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: —72,6° (Wasser; c = 1,4).

δ) ***Linksdrehende β-Chlor-äpfelsäure II, (—)-β-Chlor-äpfelsäure II, „l-Oxy-l-chlor-bernsteinsäure"*** $C_4H_5O_5Cl$, Formel D auf S. 286. *B.* Das Morphinsalz wird bei der Spaltung von dl-β-Chlor-äpfelsäure II in alkoh. Lösung als leichter löslicher Anteil erhalten; man zerlegt das Salz mit Kaliumdisulfat (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2516, 2521). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 166—167° (unkorr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —7,3° (Wasser; c = 5,5), —11,2° (Alkohol; c = 7), —5,9° (Essigester; c = 3); Rotationsdispersion in Wasser, Alkohol und Essigester: K., Z. — Wird in wäßr. Lösung durch einen mit Platindraht umwickelten Zinkstab zu l(—)-Äpfelsäure reduziert. Gibt bei der Einw. von etwas mehr als 3 Mol wäßr. Alkali cis-Oxidobernsteinsäure.

Akt. Mercaptobernsteinsäuren, akt. Thioäpfelsäuren $C_4H_6O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$.

α) Rechtsdrehende Form (E I 155). *B.* Zur Bildung bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid auf das Kaliumsalz der linksdrehenden Brombernsteinsäure vgl. RØRDAM, *Soc.* **1928**, 2453. Entsteht in optisch unreiner Form aus rechtsdrehender S-Äthylaminoformylthioäpfelsäure (Syst. Nr. 336) bei der Einw. von konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen in saurer oder alkalischer Lösung (KALLENBERG, *B.* **56**, 321, 322) und bei der Hydrolyse von rechtsdrehender Dimethylcarbaminthioäpfelsäure (Syst. Nr. 335) mit siedender 1n-Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (K., *B.* **56**, 331). — F: 138° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 687; vgl. indessen die abweichende Angabe im E I). Drehungsvermögen eines teilweise racemisierten Präparats in Form des Mono-, Di- und Trinatriumsalzes: L., M., *J. biol. Chem.* **63**, 92. — Gibt bei der Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Alkalicarbonaten oder Bariumcarbonat Salze der rechtsdrehenden Sulfobernsteinsäure (L., M., *J. biol. Chem.* **60**, 688).

β) Linksdrehende Form (E I 156). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Kaliumhydrosulfid auf das Kaliumsalz der linksdrehenden Brombernsteinsäure vgl. RØRDAM, *Soc.* **1928**, 2453. — Gibt mit Äthylbromid in alkal. Lösung linksdrehende Äthylmercaptobernsteinsäure (FITGER, *B.* **54**, 2950). Bei der Einw. von Chloressigsäure in kalter alkalischer Lösung entsteht linksdrehende Carboxymethylmercapto-bernsteinsäure (F., Dissert. [Lund 1924], S. 85).

Akt. Äthylmercaptobernsteinsäure, akt. S-Äthyl-thioäpfelsäure $C_6H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

α) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylmercaptid auf das Natriumsalz der l(—)-Brombernsteinsäure in wäßr. Lösung bei 0°; wird, falls notwendig, über das d-α-Phenäthylamin-Salz in optisch reiner Form erhalten (FITGER, *B.* **54**, 2947, 2950;

Dissert. [Lund 1924], S. 41, 44). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 126—128° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: +107,7° (Wasser; c = 6), +139,6° (absol. Alkohol; c = 6), +145,0° (Aceton; c = 6); $[\alpha]_D^{19}$: +149,8° (Essigester; c = 6). — Geschwindigkeit der Racemisierung in rein wäßriger, salzsaurer, ganz oder teilweise neutralisierter und alkalischer Lösung bei 90°: F., Dissert., S. 48. Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat in Soda-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd inaktive oder schwach aktive Äthylsulfonbernsteinsäure (F., *B.* **54**, 2956 Anm. 1). — d-α-Phenäthylaminsalz $C_8H_{11}N + C_6H_{10}O_4S$. Prismen. F: 126—128° (unkorr.) (F., *B.* **54**, 2948; Dissert., S. 42).

β) Linksdrehende Form. *B.* Durch Einw. von Äthylbromid auf linksdrehende Mercaptobernsteinsäure in kalter alkalischer Lösung (FITGER, *B.* **54**, 2950; Dissert. [Lund 1924], S. 45). — Nadeln (aus Wasser). F: 126—128° (unkorr.). $[\alpha]_D^{19}$: —139,3° (absol. Alkohol; c = 6), —150,0° (Essigester; c = 6); $[\alpha]_D^{20}$: —108,0° (Wasser; c = 6), —145,1° (Aceton; c = 6).

Akt. Äthylxanthogenbernsteinsäure, akt. S-Thiocarbäthoxy-thioäpfelsäure $C_7H_{10}O_5S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$.

α) Rechtsdrehende Form (E I 155). *B.* Ein schwach rechtsdrehendes Präparat entsteht aus d(+)-Chlorbernsteinsäure und Kaliumäthylxanthogenat in mit Natronlauge neutralisierter wäßriger Lösung (HOLMBERG, *B.* **59**, 133). Zur Bildung durch Umsetzung von l(—)-Brombernsteinsäure mit Kaliumäthylxanthogenat vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 686; RØRDAM, *Soc.* **1929**, 1289. — Drehungsvermögen eines teilweise racemisierten Präparats in Form des Mono- und Dinatriumsalzes: L., M., *J. biol. Chem.* **63**, 92. — Gibt bei der Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 0° rechtsdrehende Mercaptobernsteinsäure (L., M., *J. biol. Chem.* **60**, 687).

β) Linksdrehende Form (E I 156). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Kaliumäthylxanthogenat auf l(—)-Brombernsteinsäure vgl. RØRDAM, *Soc.* **1929**, 1289.

Akt. [Carboxy-methylmercapto]-bernsteinsäure, akt. S-Carboxymethyl-thioäpfelsäure $C_6H_8O_6S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Linksdrehende Form. *B.* Durch Umsetzung von linksdrehender Mercaptobernsteinsäure mit Chloressigsäure in alkal. Lösung unter Eiskühlung (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 85). — Prismen (aus Essigester). F: 124—125° (unkorr.). $[\alpha]_D^{18}$: —98,8° (Wasser; c = 6), —154,9° (absol. Alkohol; c = 6), —144,0° (Aceton; c = 6); das Drehungsvermögen in absol. Alkohol ist stark temperaturabhängig. — Geschwindigkeit der Racemisierung in rein wäßriger, salzsaurer, ganz und teilweise neutralisierter und alkalischer Lösung bei 90°: F., Dissert., S. 86, 116.

Akt. Äthylmercaptobernsteinsäure-diäthylester, akt. S-Äthyl-thioäpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_4S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehender Äthylmercaptobernsteinsäure durch Einw. von bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 44). — Ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 145°. $[\alpha]_D$: +105,8° (absol. Alkohol; c = 6). — Racemisiert sich in alkoh. Natriumäthylat-Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht; Geschwindigkeit der Racemisierung bei 25°: F., Dissert., S. 56.

Akt. Äthylxanthogenbernsteinsäure-diäthylester, akt. S-Thiocarbäthoxy-thioäpfelsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$.

α) Rechtsdrehende Form. *B.* Ein optisch nicht einheitliches Präparat entsteht beim Schütteln von l(—)-Brombernsteinsäure-diäthylester (E II **2**, 560) mit wäßr. Kaliumxanthogenat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (HOLMBERG, *B.* **59**, 130). — D_4^{20}: 1,177. n_D^{20}: 1,5077. $[\alpha]_D^{20}$: +62,2° (unverdünnt).

β) Linksdrehende Form. *B.* Optisch nicht einheitliche Präparate entstehen bei der Veresterung von teilweise racemisierter linksdrehender Äthylxanthogenbernsteinsäure mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *B.* **59**, 130) und bei der Umsetzung von d(+)-Brombernsteinsäure-diäthylester (E II **2**, 559) mit Kaliumäthylxanthogenat in absol. Alkohol (H.). — Die beiden Präparate zeigten D_4^{20}: 1,173; n_D^{20}: 1,5077; $[\alpha]_D^{20}$: —53,3° und D_4^{20}: 1,176; n_D^{20}: 1,5068; $[\alpha]_D^{20}$: —53,8° (unverdünnt).

Akt. α-Mercapto-bernsteinsäure-α'-amid, akt. β-Mercapto-succinamidsäure $C_4H_7O_3NS = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form (E I 155). Krystalle (aus Wasser). F: 133° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 691). $[\alpha]_D^{20}$: +59,8° (Wasser; c = 4) (L., M., *J. biol. Chem.* **60**, 691), +31,6° (Mononatriumsalz in Wasser; c = 7), +21,9° (Dinatriumsalz in Wasser; c = 8) (L., M., *J. biol. Chem.* **70**, 376). — Gibt bei der Oxydation mit Bariumhypobromit-Lösung rechtsdrehendes α-Sulfo-bernsteinsäure-α'-amid (L., M., *J. biol. Chem.* **60**, 691).

Akt. α-Äthylxanthogen-bernsteinsäure-α'-amid, akt. β-Äthylxanthogen-succinamidsäure $C_7H_{11}O_4NS_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form (E I 155). *B.* Entsteht in langsamer Reaktion bei der Einw. von Kaliumäthylxanthogenat auf linksdrehende β-Chlor-succinamidsäure (E II 2, 556) (HOLMBERG, *B.* **59**,

1574). Zur Bildung aus linksdrehender β-Brom-succinamidsäure und Kaliumäthylxanthogenat vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 690. — Krystalle (aus Wasser). F: 138°; $[\alpha]_D^{25}$: +73,1° (Wasser; c = 4) (L., M.).

d) ***Inakt. Oxybernsteinsäure, dl-Äpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 435; E I 154). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Bernsteinsäure in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in verd. Schwefelsäure bei 30—37° (SUBRAMANIAM, STENT, WALKER, *Soc.* **1929**, 2490). Neben Sulfobernsteinsäure bei der Einw. von Kaliummetabisulfit $K_2S_2O_5$ auf Brombernsteinsäure in wäßr. Lösung bei 100° (BACKER, VAN DER ZANDEN, *R.* **46**, 482). Zur Bildung durch Einw. von Kalilauge auf γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-buttersäure (v. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* **12** [1891], 563) vgl. MCKENZIE, PLENDERLEITH, WALKER, *Soc.* **123**, 2879. Entsteht in sehr geringer Menge bei längerer Einw. von 10%igem Wasserstoffperoxyd auf Aceton im Brutschrank bei 37° (KNOOP, GEHRKE, *H.* **146**, 66). Bildet sich neben l(−)-Äpfelsäure bei der Einw. von Aspergillus niger auf Calciumsuccinat (STENT, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1929**, 1990). Bei der Einw. von Muskelbrei auf Fumarsäure oder auf Bernsteinsäure in Gegenwart von Sauerstoff entsteht entgegen älteren Angaben nicht dl-Äpfelsäure, sondern l(−)-Äpfelsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **52**, 184, 186; F. G. FISCHER, *B.* **60**, 2258, 2261; vgl. a. HAHN, HAARMANN, *Z. Biol.* **87** [1928], 112). — F: 130° (WHITFORD, *Am. Soc.* **47**, 954), 129—130° bei schnellem Erhitzen (MCK., PL., WA., *Soc.* **123**, 2879), 128,5—129° (WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **45**, 1003). Löslichkeit in 100 g Wasser zwischen 26° (144,8 g) und 79° (411,5 g): WEISS, D., *Am. Soc.* **45**, 1006. Gewichtsabnahme bzw. -zunahme beim Aufbewahren über 43,7%iger und 10%iger Schwefelsäure bei 20°: WEISS, D., *Am. Soc.* **45**, 1007. Dichte und Viscosität wäßr. Lösungen bei 20°, 40° und 60°: HERZ, SCHELIGA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 169. Elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Maleinsäure und Fumarsäure in wäßr. Lösung bei 25°: HÖJENDAHL, *J. phys. Chem.* **28**, 763.

Spaltung in die opt.-akt. Komponenten mit Hilfe von d- und l-α-Phenäthylamin: INGERSOLL, *Am. Soc.* **47**, 1172; HOLMBERG, *Ph. Ch.* [A] **137**, 21; mit Hilfe von Chinin: MCKENZIE, PLENDERLEITH, WALKER, *Soc.* **123**, 2880. Bei der Umsetzung von dl-Äpfelsäure mit Ammoniummolybdat und Ammoniak entstehen durch Auslesen trennbare Krystalle von Ammonium-dimolybdo-d-malat und -l-malat (DARMOIS, PÉRIN, *C. r.* **176**, 392, 393; *Bl.* [4] **35**, 354, 355). Über Wasserabspaltung beim Erhitzen vgl. WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **43**, 1003; MORSE, *Am. Soc.* **51**, 1277. Gleichgewicht zwischen dl-Äpfelsäure und Fumarsäure bzw. Fumarsäure + Maleinsäure in wäßr. Lösung bei Temperaturen oberhalb 140° unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen: WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **44**, 1123, 1124. dl-Äpfelsäure gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei 20° Malonsäure (SUBRAMANIAM, STENT, WALKER, *Soc.* **1929**, 2492). Geschwindigkeit der Zersetzung durch 100%ige Schwefelsäure bei 30° und 40°: WHITFORD, *Am. Soc.* **47**, 956.

dl-Äpfelsäure wird durch Hühnercholerabacillen vollständig abgebaut (CONDELLI, *G.* **51 II**, 310). Das Natriumsalz nimmt bei der Einw. von Ammoniumchlorid in Gegenwart von ruhendem Bact. coli nur wenig Ammoniak auf (QUASTEL, WOOLF, *Biochem. J.* **20**, 553). Bei der Einw. von Aspergillus niger auf das Calciumsalz entstehen Fumarsäure und d(+)-Äpfelsäure (STENT, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1929**, 1992, 1993). Die Einw. von zerkleinertem Muskelgewebe von Hund oder Kaninchen auf das neutrale Natriumsalz führt zu d(+)-Äpfelsäure und wenig Fumarsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **52**, 187). Im Organismus des Hundes und des Kaninchens wird die l(−)-Komponente etwas stärker angegriffen als die d(+)-Komponente (TOMITA, *Bio. Z.* **123**, 231). Physiologisches Verhalten von dl-Äpfelsäure: WEISS, DOWNS, CORSON, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 629; ROSE, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **24** [1924], 138; UNDERHILL, PACK, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 467; *C.* **1926** I, 160. — Verwendung in Nahrungsmitteln: W., D., C. — Lösungen von dl-Äpfelsäure geben mit Titantetrachlorid in absol. Alkohol einen krystallinischen Niederschlag von $2TiO_2 + C_4H_6O_5 + 6H_2O$ (TERRY, EICHELBERGER, *Am. Soc.* **47**, 1411). Bestimmung neben Weinsäure: NELSON, *J. Assoc. agric. Chemists* **9** [1926], 376.

Kupfer(II)-salz. Blau, krystallinisch (WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **45**, 2346). — $MgC_4H_4O_5 + 2^1/_2H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,93, bei 12,5° 1,08, bei 25° 1,23, bei 37,5° 1,38 g wasserfreies Salz (DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 761). — $Ca(C_4H_5O_5)_2$. Krystallisiert entgegen älteren Angaben wasserfrei (WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **45**, 2343). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,24, bei 12,5° 0,28, bei 25° 0,31, bei 37,5° 0,34 g wasserfreies Salz (DU., CU.). — $SrC_4H_4O_5 + 2^1/_2 H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,29, bei 12,5° 0,33, bei 25° 0,42, bei 37,5° 0,55 g wasserfreies Salz (DU., CU.). — $BaC_4H_4O_5 + {}^1/_2 H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,76, bei 25° 0,58, bei 37,5° 0,84 g wasserfreies Salz (DU., CU.). — $2TiO_2 + C_4H_6O_5 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (TERRY, EICHELBERGER, *Am. Soc.* **47**, 1411). — $PbC_4H_4O_5 + 0{,}5H_2O$(?). Erweicht bei 100° (W., D., *Am. Soc.*

45, 2348). 100 g Wasser lösen bei 30° 0,21 g. — $PbC_4H_4O_5 + H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,015, bei 12,5° 0,023, bei 25° 0,035, bei 37,5° 0,055 g wasserfreies Salz (Du., Cr., *Helv.* **4**, 761). — $CoC_4H_4O_5 + 3H_2O$(?) (W., D., *Am. Soc.* **45**, 2344). — Nickelsalz. Vgl. darüber W., D., *Am. Soc.* **45**, 2344.

Derivate der dl-Äpfelsäure.

Inakt. Acetoxybernsteinsäure, Acetyl-dl-äpfelsäure $C_6H_8O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf dl-Äpfelsäure und Behandlung des entstandenen Anhydrids mit Wasser (HOLMBERG, *B.* **60**, 2193). — Prismen (aus Essigester + Benzol). F: 129—130°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse in neutraler wäßriger Lösung in Abwesenheit und in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat: H., *B.* **60**, 2191.

Inakt. [Dithiocarbäthoxy-oxy]-bernsteinsäure, O-Dithiocarbäthoxy-dl-äpfelsäure, „dl-Äthylcarbothiolonäpfelsäure" $C_7H_{10}O_5S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Analog l(+)-O-Dithiocarbäthoxy-äpfelsäure (S. 284) (HOLMBERG, *B.* **58**, 1828). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 161—162° oder bei 163—164° (Zers.). 1 l bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 5,99 g. — Wird durch d-α-Phenäthylamin in Wasser nur unvollständig in die opt.-akt. Komponenten gespalten (H., *B.* **58**, 1829; *Ph. Ch.* [A] **137**, 22). — $BaC_7H_8O_5S_2$. Tafeln oder Prismen (H., *B.* **58**, 1829).

Inakt. Nitryloxybernsteinsäure, dl-Äpfelsäurenitrat, „dl-Nitroäpfelsäure" $C_4H_5O_7N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. gleicher Teile Salpetersäure (D: 1,45) und konz. Schwefelsäure auf dl-Äpfelsäure bei 0° (HOLMBERG, *B.* **61**, 1887). — Prismen (aus Äther oder Essigester durch Benzol). F: 132—133° (Zers.). — Bei der Umsetzung mit d-α-Phenäthylamin in Wasser erfolgt keine optische Spaltung.

dl-Äpfelsäurediäthylester, Diäthyl-dl-malat $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 437). *B.* Beim Erhitzen von Maleinsäure oder Fumarsäure mit verd. Alkohol auf 180° (I. G. Farbenind., D. R. P. 485313; *C.* **1930** I, 738; *Frdl.* **16**, 269). Durch Hydrierung von Oxalessigsäure-diäthylester in Gegenwart von reinem oder besser von eisenhaltigem Platinschwarz in Äther (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 481, 482). — $Kp_{0,25}$: 72°; D^{20}: 1,128; n_D^{20}: 1,4340 (F.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Lipase aus Schweineleber: MC GINTY, LEWIS, *J. biol. Chem.* **67**, 573.

dl-Äpfelsäurediamid, dl-Malamid $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 438). *B.* Aus gleichen Teilen der opt.-akt. Komponenten in wäßr. Lösung (FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1352). — Tafeln. F: 162—163°.

Inakt. α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäure, dl-β-Chlor-äpfelsäure $C_4H_5O_5Cl = HO_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

α) ***Niedrigerschmelzende inaktive α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäure, dl-β-Chlor-äpfelsäure I, „dl-meso-β-Chlor-äpfelsäure", mesoide dl-β-Chlor-äpfelsäure,*** Formel A + B auf S. 286 (H 438; E I 154). Zur Konfiguration vgl. die S. 286 zitierte Literatur. — *B.* Entsteht bei der Einw. von Chlorwasser auf Dinatriummaleinat als einziges Reaktionsprodukt, bei der Einw. von Chlorwasser auf Dinatriumfumarat neben dl-β-Chlor-äpfelsäure II (KUHN, EBEL, *B.* **58**, 919, 927; vgl. LOSSEN, *A.* **348** [1906], 273, 274, 297; DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 279; KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 518). Aus dl-trans-Oxidobernsteinsäure durch Behandeln mit wäßriger oder ätherischer Salzsäure (K., W.-J., *B.* **61**, 501). — Krystalle (aus Äther + Petroläther oder Eisessig). F: 146,5° (korr.; unter geringer Zersetzung) (K., W.-J., *B.* **61**, 520). 100 cm³ einer bei 0° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 85,0 g (K., W.-J., *B.* **61**, 487). Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung bei 22°: K., W.-J., *B.* **61**, 488. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 18,7°: $4,90\times10^{-3}$; der 2. Stufe k_2 bei 18,5°: $1,01\times10^{-4}$ (durch potentiometrische Messungen unter Berücksichtigung der Ionenaktivität ermittelt) (K., W.-J., *B.* **61**, 496). — Läßt sich mit Hilfe von Brucin in die opt.-akt. Komponenten (S. 286, 287) spalten (K., W.-J., *B.* **61**, 482; vgl. SONN, ROSINSKY, *B.* **58**, 1689). Geschwindigkeit der Chlorwasserstoff-Abspaltung bei Einw. wechselnder Mengen wäßr. Natronlauge bei 0°: KUHN, EBEL, *B.* **58**, 920, 931. Beim Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten wäßrigen Lösung im Autoklaven erhält man Anti- und Paraoxyasparaginsäure (Syst. Nr. 376) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 281). Liefert bei längerem Erhitzen mit 4 Mol Anilin auf 130° dl-β-Anilino-äpfelsäure-dianilid und geringe Mengen dl-β-Anilino-äpfelsäure-anil (D., *J. biol. Chem.* **48**, 290).

Dimethylester $C_6H_9O_5Cl = CH_3\cdot O_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von dl-trans-Oxidobernsteinsäure in absol. Methanol mit Chlorwasserstoff und nachfolgendes Aufbewahren bei 0° (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 504). — Öl. Kp_{12}: 140,5—141,5° (korr.). — Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid und Pyridin auf 70° racemischen Dichlorbernsteinsäure-dimethylester (K., W.-J., *B.* **61**, 514).

Diäthylester $C_8H_{13}O_5Cl = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von dl-trans-Oxidobernsteinsäure in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff und nachfolgendes Aufbewahren (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 503). — Öl. Kp_{14}: 151—152° (korr.); D_4^{22}: 1,2387; D_4^{99}: 1,1560; $n_D^{17,5}$: 1,4524; $n_D^{19,5}$: 1,4517; $n_D^{64,5}$: 1,4321 (K., W.-J., *B.* **61**, 485, 486, 503). Dispersion bei 20° und 64,5°: K., W.-J., *B.* **61**, 491. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: K., W.-J., *B.* **61**, 487, 492.

β) ***Höherschmelzende inaktive α'-Chlor-α-oxy-bernsteinsäure, dl-β-Chlor-äpfelsäure II, „dl-racem.-β-Chlor-äpfelsäure", racemoide dl-β-Chlor-äpfelsäure*** $C_4H_5O_5Cl$, Formel C + D auf S. 286. Zur Konfiguration vgl. die S. 286 zitierte Literatur. — *B.* Neben dl-β-Chlor-äpfelsäure I beim Eintragen einer wäßr. Lösung von Dinatriumfumarat in Chlorwasser im Dunkeln bei Zimmertemperatur (KUHN, EBEL, *B.* **58**, 919, 925). Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf cis-Oxidobernsteinsäure in konz. Salzsäure (K., E., *B.* **58**, 929) oder in Äther (K., WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 501) bei —10°. — Krystalle (aus Äther + Petroläther oder aus Eisessig). F: 153,5° (korr.) (K., E.), 157° (korr.; unter geringer Zersetzung) (K., W.-J.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, sehr schwer in Ligroin, Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (K., E.). 100 cm³ einer bei 0° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 85,2 g (K., W.-J., *B.* **61**, 487). Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung bei 22°: K., W.-J., *B.* **61**, 488. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 17°: $6,35\times10^{-3}$; der 2. Stufe k_2 bei 16,8°: $2,65\times10^{-4}$ (durch potentiometrische Messungen unter Berücksichtigung der Ionenaktivitäten ermittelt) (K., W.-J., *B.* **61**, 496). — Läßt sich mit Strychnin oder besser mit Morphin in die opt.-akt. Komponenten (S. 287) spalten (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2520). Einw. von Chlorwasser: K., EBEL, *B.* **58**, 930. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser Mesoweinsäure (K., E., *B.* **58**, 932). Geht bei längerer Einw. von überschüssiger wäßriger Natronlauge in cis-Oxidobernsteinsäure über (K., E., *B.* **58**, 919, 926); die Abspaltung von Chlorwasserstoff verläuft viel langsamer als bei dl-β-Chlor-äpfelsäure I; dieses Verhalten kann zur Bestimmung neben dl-β-Chlor-äpfelsäure I angewandt werden (K., E., *B.* **58**, 920, 930, 931).

Diäthylester $C_8H_{13}O_5Cl = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-β-Chlor-äpfelsäure II durch Einw. von alkoh. Salzsäure (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 503). — Öl. $Kp_{14,5}$: 154° (korr.). $D_4^{22,5}$: 1,2321; D_4^{99}: 1,1496; $n_D^{17,5}$: 1,4509; $n_D^{19,5}$: 1,4507; $n_D^{64,5}$: 1,4305 (K., W.-J., *B.* **61**, 485, 486, 503). Dispersion bei 20° und 64,5°: K., W.-J., *B.* **61**, 491. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: K., W.-J., *B.* **61**, 487, 492.

Inakt. α'-Brom-α-oxy-bernsteinsäure, dl-β-Brom-äpfelsäure $C_4H_5O_5Br = HO_2C\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration der beiden Stereoisomeren vgl. die Angaben bei den opt.-akt. β-Chlor-äpfelsäuren, S. 286.

α) dl-β-Brom-äpfelsäure I (H 439). F: 136° (korr.) (KUHN, EBEL, *B.* **58**, 920). — Geschwindigkeit der Bromwasserstoff-Abspaltung bei der Einwirkung von wäßr. Natronlauge bei 0°: K., E., *B.* **58**, 920, 931.

β) dl-β-Brom-äpfelsäure II. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Suspension von cis-Oxidobernsteinsäure in konz. Bromwasserstoffsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch und nachfolgendes Aufbewahren unter Druck bei Zimmertemperatur (KUHN, EBEL, *B.* **58**, 930). — Krystalle. F: 136° (korr.). Spaltet bei der Einw. von Alkali langsamer Bromwasserstoff ab als die isomere Säure I; Geschwindigkeit der Bromwasserstoff-Abspaltung bei der Einw. von wäßr. Natronlauge bei 0°: K., E., *B.* **58**, 920, 931.

Inakt. Mercaptobernsteinsäure, dl-Thioäpfelsäure $C_4H_6O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ (H 439; E I 154). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung und Ammoniak eine rote Färbung (ANDREASCH, *M.* **49**, 131).

dl-Äthylmercaptobernsteinsäure, S-Äthyl-dl-thioäpfelsäure $C_6H_{10}O_4S = HO_2C\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylmercaptid auf dl-Brombernsteinsäure in alkal. Lösung (FITGER, *B.* **54**, 2945; Dissert. [Lund 1924], S. 37). Aus inakt. Mercaptobernsteinsäure und Äthylbromid in alkal. Lösung (F.). — Nadeln (aus Wasser). F: 124—126° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig, löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. — Versuche zur optischen Spaltung mit akt. α-Phenäthylamin: F., *B.* **54**, 2946. Gibt bei der Oxydation mit 10%igem Wasserstoffperoxyd bei 18—20° inakt. Äthylsulfoxydbernsteinsäure, mit Kaliumpermanganat in Soda-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd inakt. Äthylsulfonbernsteinsäure (F., *B.* **54**, 2952, 2956). Liefert mit 2 Mol Brom in kalter wäßriger Lösung geringe Mengen inakt. Äthylsulfonbernsteinsäure, mit 3 Mol Brom in kalter wäßriger Lösung α-Brom-α-äthylsulfon-bernsteinsäure (Syst. Nr. 292), mit 2 Mol Brom in Eisessig α'-Brom-α-äthylmercapto-maleinsäureanhydrid (F., *B.* **54**, 2957, 2960). — Das neutrale Natriumsalz gibt mit Silbernitrat und Bleiacetat farblose Niederschläge, mit Eisenchlorid eine gelbbraune Fällung (F., *B.* **54**, 2946).

Salze: FITGER, *B.* **54**, 2946; Dissert., S. 38. — $3NaC_6H_9O_4S + C_6H_{10}O_4S$. Prismen. — $KC_6H_9O_4S$. Prismen. — $BaC_6H_8O_4S + C_6H_{10}O_4S$. Prismen.

Inakt. Äthylsulfoxydbernsteinsäure $C_6H_{10}O_5S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SO\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von inakt. Äthylmercaptobernsteinsäure mit 10%igem Wasserstoffperoxyd bei 18—20° (FITGER, *B.* **54**, 2952). — Prismen (aus Aceton + Benzol). Färbt sich bei 120° braun und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und Eisessig, schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich in wäßr. Lösung schon bei Zimmertemperatur allmählich; beim Erwärmen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad entstehen β-Äthylmercapto-acrylsäure und geringe Mengen Fumarsäure, Äthylmercaptan und Kohlendioxyd. Liefert beim Kochen mit Essigester Fumarsäure und geringe Mengen Diäthyldisulfid. — Das neutrale Natriumsalz gibt mit Silbernitrat einen farblosen, mit Eisenchlorid einen gelbbraunen flockigen Niederschlag.

Inakt. Äthylsulfonbernsteinsäure $C_6H_{10}O_6S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von akt. oder inakt. Äthylmercaptobernsteinsäure mit Permanganat in kalter Soda-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd (FITGER, *B.* **54**, 2956). — Prismen (aus Wasser). F: 167—168° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Essigester und Eisessig, sehr schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. — Das neutrale Natriumsalz gibt mit Silbernitrat einen farblosen feinkrystallinischen, mit Eisenchlorid einen gelbbraunen flockigen Niederschlag. — $Na_2C_6H_8O_6S + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_6H_8O_6S + 2H_2O$. Prismen. — $BaC_6H_8O_6S$. Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser.

Inakt. Äthylxanthogenbernsteinsäure, S-Thiocarbäthoxy-dl-thioäpfelsäure $C_7H_{10}O_5S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 439; E I 154). Zur optischen Spaltung mit Hilfe von d-α-Phenäthylamin vgl. HOLMBERG, *Ph. Ch.* [A] **137**, 23.

2. ***1-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.1), Oxy-methyl-malonsäure, α-Oxy-isobernsteinsäure, α-Isoäpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = CH_3\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Äthoxy-methyl-malonsäure, α-Äthoxy-isobernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5)(CO_2H)_2$ (H 440). *B.* Durch Verseifen von α-Äthoxy-isobernsteinsäure-diäthylester (H 3, 440) mit überschüssigem Alkali (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* **6**, 308). — Krystallpulver (aus Äther + Petroläther), benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 112°.

α-Oxy-isobernsteinsäure-mononitril, α-Cyan-milchsäure, Brenztraubensäure-cyanhydrin $C_4H_5O_3N = CH_3\cdot C(OH)(CN)\cdot CO_2H$ (H 441). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 950.

3. ***2-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.1), [Oxy-methyl]-malonsäure, β-Oxy-isobernsteinsäure, β-Isoäpfelsäure*** $C_4H_6O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

[Methoxy-methyl]-malonsäure-diäthylester, β-Methoxy-isobernsteinsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 442). *B.* Aus Natriummalonester und Chlordimethyläther in Benzol (H. FISCHER, NENITZESCU, *A.* **443**, 125). — Kp_8: 95—100° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 260). — Entwickelt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid nach ZEREWITINOW ca. 1 Mol Methan (FISCHER, WALTER, *B.* **60**, 1988). Kondensiert sich mit 5-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylester in siedender alkoholischer Salzsäure zu 2-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(5)-isobernsteinsäure-(3)-triäthylester (Syst. Nr. 3307) (FISCHER, BELLER, STERN, *B.* **61**, 1079); analoge Reaktionen wurden von FISCHER, NENITZESCU (*A.* **443**, 117, 125) und FISCHER, KLARER (*A.* **447**, 49, 611) ausgeführt.

[Propyloxy-methyl]-malonsäure-diäthylester, β-Propyloxy-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Chlormethyl-propyl-äther mit Natriummalonester in Äther unterhalb 0° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 259). — Kp_{2-3}: 107—108°.

4. ***Derivat der 1-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.1) oder der 2-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.1).***

2 (oder 1)-Chlor-1 (oder 2)-oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, β (oder α)-Chlor-α (oder β)-oxy-isobernsteinsäure-diäthylester $C_8H_{13}O_5Cl = CH_2Cl\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ oder $HO\cdot CH_2\cdot CCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Äthylenoxyd-α.α-dicarbonsäure-diäthylester in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (ARNDT, EISTERT, ENDER, *B.* **62**, 52). — Nicht ganz rein erhalten. Öl von schwachem Geruch. Kp_{15}: 132—133°. — Reagiert auch in Gegenwart von Wasser nicht mit Diazomethan.

[OSTERTAG]

3. Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_5$.

1. ***1-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***Inakt. α-Oxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 442; E I 157). *B.* Neben sehr wenig trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) in guter Ausbeute aus α-Brom-glutarsäure-diäthylester bei 20-stdg. Kochen mit 2n-Soda-Lösung oder, neben anderen Produkten, bei ca. $^1/_2$-stdg. Kochen mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* **119**, 311, 318). — Prismen (aus feuchtem Essigester). F: 98—100° (Zers.).

Diäthylester $C_9H_{16}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Veresterung (INGOLD, *Soc.* **119**, 318 Anm.). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 143°. Liefert bei 36-stdg. Erhitzen mit Natriumcyanessigester in Alkohol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure α-Cyan-methantriessigsäure-triäthylester und ein saures Produkt, das bei Veresterung die gleiche Verbindung gibt (INGOLD, *Soc.* **119**, 336, 340).

b) ***Linksdrehende α-Oxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 442; E I 157). *B.* Zur Bildung aus d-Glutaminsäure nach E. FISCHER, MORESCHI, *B.* **45** [1912], 2449 vgl. RAVENNA, NUCCORINI, *G.* **58**, 858. — Reinigung über das Zinksalz: R., N. — Beim Sättigen der äther. Lösung mit Ammoniak und folgenden Erhitzen auf 150° erhält man das Diamid (s. u.) (R., N.). — Dehydrierung durch Methylenblau in Gegenwart von Muskelextrakt: AHLGREN, *C. r. Soc. Biol.* **87**, 1410; *C.* **1923** I, 783. — $ZnC_5H_6O_5 + 3H_2O$ (R., N.).

Diamid $C_5H_{10}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus linksdrehender α-Oxy-glutarsäure beim Sättigen mit Ammoniak in äther. Lösung und Erhitzen auf 150° (RAVENNA, NUCCORINI, *G.* **58**, 861). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182° (Zers.). Schwer löslich in heißem absolutem Alkohol, leichter in heißem 95%igem Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat und Kalilauge eine violette Färbung. — Beim Erhitzen auf 185—190° erhält man Butyrolacton-γ-carbonsäure-amid.

c) ***Derivat einer aktiven α-Oxy-glutarsäure von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

α-Oxy-glutarsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf rechtsdrehenden Glutaminsäure-diäthylester in schwefelsaurer Lösung erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur, zuletzt bei 40° (CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1804). — $Kp_{0,2}$: 90,5—91,5°. D_4^{20}: 1,072. n_D^{20}: 1,4485. $[\alpha]_D^{20}$: +1,90°.

2. ***2-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 443; E I 157). *B.* Neben anderen Produkten aus dem Natriumsalz der α.β-Dibrom-glutarsäure beim Kochen mit 2n-Natriumcarbonat-Lösung oder aus dem Kaliumsalz beim Kochen mit wäßrig-methylalkoholischer 6n-Kalilauge (FARMER, INGOLD, *Soc.* **119**, 2014, 2017). Zur Bildung nach VERKADE (*C.* **1916** II, 560) vgl. V., *R.* **45**, 480. In geringer Menge bei Einw. von Hundemuskelbrei auf glutaconsaures Natrium (DAKIN, *J. biol. Chem.* **52**, 187).

β-Oxy-glutarsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 443). *B.* Durch mehrstündiges Erwärmen von β-Oxy-glutarsäure-dinitril mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure auf 90—100° (LESPIEAU, *Bl.* [4] **33**, 731, 732; DREIFUSS, INGOLD, *Soc.* **123**, 2965). — Kp_{16}: 150—153° (L.); Kp_{12}: 144—146° (V., *R.* **41**, 211). D^{23}: 1,10; n_D: 1,444 (L.). — Liefert bei 36-stdg. Erwärmen mit Natriumcyanessigester in Alkohol trans-Glutaconsäure-diäthylester, Methantriessigsäure-triäthylester, α-Cyan-methantriessigsäure-triäthylester, Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester(?) und ein Produkt, das bei der Destillation unter vermindertem Druck in β-Cyanmethyl-glutarsäure-diäthylester und bei Behandlung mit Schwefelsäure in Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) übergeht (IN., *Soc.* **119**, 336, 352; IN., THORPE, *Soc.* **119**, 497, 499).

β-Oxy-γ-cyan-buttersäure, β-Oxy-glutarsäure-mononitril $C_5H_7O_3N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus dem Äthylester beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (LESPIEAU, *Bl.* [4] **33**, 732). — Sirup. — $KC_5H_6O_3N$. Krystalle (aus absol. Alkohol).

β-Oxy-γ-cyan-buttersäure-äthylester $C_7H_{11}O_3N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus γ-Chlor-β-oxy-buttersäure-äthylester und Kaliumcyanid bei 60—70° (LESPIEAU, *Bl.* [4] **33**, 732). — Kp_{10}: 155—157°. D^{16}: 1,1257. n_D: 1,451. — Gibt beim Sättigen mit Bromwasserstoff β-Brom-γ-cyan-buttersäure.

β-Oxy-glutarsäure-dinitril, [β-Oxy-trimethylen]-dicyanid $C_5H_6ON_2$ = $NC\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$ (E I 157). *B.* Aus γ-Chlor-β-oxy-butyronitril bei allmählichem Hinzufügen von bei 40° gesättigter wäßriger Kaliumcyanid-Lösung unterhalb 70° und 12-stdg.

Aufbewahren; nach dem Verfahren von MORGENSTERN, ZERNER (*M.* **31** [1910], 778) wurden andere Produkte erhalten (LESPIEAU, *C. r.* **176**, 754; *Bl.* [4] **33**, 726, 728). — Gelbliches viscoses Öl. Kp_{11}: 202—203°. D^{22}: 1,808. n_D: 1,4805. — Beim Einleiten von Bromwasserstoff erhält man β-Brom-glutarsäure-dinitril. Gibt beim Aufkochen mit Phosphorpentoxyd unter 10—15 mm Druck trans-Glutaconsäure-dinitril, bei weiterem Erhitzen eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 190°, die sich an der Luft rasch oxydiert.

3. ***2-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Oxy-α-methyl-bernsteinsäure, Citramalsäure*** $C_5H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 444). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Wasserstoff bei einem Anfangsdruck von 70 Atm. in Gegenwart von Nickeloxyd und Tonerde auf 245—255° entstehen Methylbernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure und andere Produkte (RASUWAJEW, *B.* **60**, 1977; Ж. **59**, 1073).

2-Methoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Methoxy-α-methyl-bernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 157) ist nach INGOLD, SHOPPEE, THORPE (*Soc.* **1926**, 1479) als 3-Methoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2) aufzufassen.

2-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Äthoxy-α-methyl-bernsteinsäure $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ (E I 157) wird von INGOLD, SHOPPEE, THORPE (*Soc.* **1926**, 1479, 1487) als 3-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2) formuliert.

2-Methoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, α-Methoxy-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot CH_3).CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 158) ist nach INGOLD, SHOPPEE, THORPE (*Soc.* **1926**, 1479) als 3-Methoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester aufzufassen.

2-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, α-Äthoxy-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 158) wird von INGOLD, SHOPPEE, THORPE (*Soc.* **1926**, 1479) als 3-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester formuliert.

Citramalsäure-äthylester-nitril, β-Oxy-β-cyan-buttersäure-äthylester, Acetessigsäureäthylester-cyanhydrin $C_7H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$ (H 444; E I 158). Liefert beim Schütteln mit Natriumcyanessigester in Alkohol unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure β-Methyl-α.β-dicyan-glutarsäure-äthylester (HOPE, SHELDON, *Soc.* **121**, 2228).

α'-Chlor-α-oxy-α-methyl-bernsteinsäure, Chlorcitramalsäure $C_5H_7O_5Cl = HO_2C\cdot CHCl\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (H 444). *B.* Zur Bildung nach CARIUS (*A.* **126** [1863], 204) und MELIKOW, FELDMANN (*A.* **253** [1889], 87) vgl. GOEBEL, *Am. Soc.* **47**, 1994. — Liefert nach GOEBEL beim Behandeln mit Bariumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumdicarbonat oder Magnesiumoxyd bei Zimmertemperatur nur „Oxycitraconsäure" $CH_3\cdot C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) (Syst. Nr. 2593) und nicht Citraweinsäure.

α-Äthylmercapto-α-methyl-bernsteinsäure, Äthylsulfid-brenzweinsäure, Citrathiäthylbrenzweinsäure $C_7H_{12}O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus α-Äthylxanthogen-α-methyl-bernsteinsäure beim Schütteln mit Ammoniak und Behandeln der Mercaptosäure mit Äthylbromid in natronalkalischer Lösung (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 96, 104). — Krystalle (aus Wasser). F: 142—143,5° (F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Chloroform (F.). Zur optischen Spaltung mit l-α-Phenäthylamin vgl. F.; HOLMBERG, *Ph. Ch.* [A] **137**, 22. — $BaC_7H_{10}O_4S$. Mikrokrystallines Pulver. Schwer löslich (F.). Das bei 105° getrocknete Salz nimmt beim Liegen an der Luft geringe Mengen Wasser auf.

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit l-α-Phenäthylamin (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 98, 104). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 77—78°. $[\alpha]_D^{18}$: —19,0° (Wasser; c = 14). Sehr leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Racemisiert sich bei längerem Erhitzen der zur Hälfte neutralisierten Lösung unter gleichzeitiger geringer Zersetzung (F., Dissert., S. 100, 119). — $BaC_7H_{10}O_4S$ (bei 105°). Mikrokrystallines Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser. — l-α-Phenäthylaminsalz $C_7H_{12}O_4S + C_8H_{11}N$. Schuppen (aus Wasser oder Essigester). F: 137—138° (F., Dissert., S. 97). $[\alpha]_D$: —23,7° (absol. Alkohol; c = 5).

c) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form durch Spaltung mit l-α-Phenäthylamin (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 99). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 76—77°.

α-Äthylxanthogen-α-methyl-bernsteinsäure, Xanthogenbrenzweinsäure $C_8H_{12}O_5S_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Citrabrombrenzweinsäure in mit Natriumcarbonat neutralisierter wäßriger Lösung beim Behandeln mit festem Kalium-

xanthogenat (FITGER, Dissert. [Lund 1924], S. 95, 104). — Prismen (aus Wasser). F: 124° bis 125°. Schwer löslich in Wasser.

4. ***3-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), [Oxymethyl]-bernsteinsäure. Itamalsäure*** $C_5H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Für die von Itamalsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht:

$$\overset{\alpha}{HO_2C\cdot CH_2}\cdot\overset{\beta}{CH}<\begin{matrix}\overset{\gamma}{CH_2}\cdot OH\\ CO_2H\end{matrix}.$$

3-Methoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), [Methoxymethyl]-bernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 158). Diese Konstitution kommt in Analogie zu 3-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester nach INGOLD, SHOPPEE, THORPE (*Soc.* **1926**, 1479) der E I 157 als α-Methoxy-α-methyl-bernsteinsäure beschriebenen Verbindung zu.

3-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), [Äthoxymethyl]-bernsteinsäure $C_7H_{12}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt nach INGOLD, SHOPPEE, THORPE (*Soc.* **1926**, 1479, 1487) der E I 157 als α-Äthoxy-α-methyl-bernsteinsäure beschriebenen Verbindung zu.

3-Methoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, [Methoxymethyl]-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution ist nach INGOLD, SHOPPEE, THORPE (*Soc.* **1926**, 1479) der E I 158 als α-Methoxy-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester beschriebenen Verbindung zuzuschreiben.

3-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, [Äthoxymethyl]-bernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt nach INGOLD, SHOPPEE, THORPE (*Soc.* **1926**, 1479) der E I 158 als α-Äthoxy-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester beschriebenen Verbindung zu. — *B.* Aus Itaconsäurediäthylester und Natriumäthylat in Alkohol bei Zimmertemperatur, neben Mesaconsäurediäthylester (INGOLD, SHOPPEE, THORPE, *Soc.* **1926**, 1487). Zur Bildung aus Citraconsäurediäthylester vgl. I., SH., TH. — Kp_{23}: 137—140°.

3-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diamid, [Äthoxymethyl]-bernsteinsäure-diamid $C_7H_{14}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf 3-Äthoxy-propan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (INGOLD, SHOPPEE, THORPE, *Soc.* **1926**, 1487). — Prismen (aus Wasser). F: 149—150°.

5. ***1-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.1), Oxy-äthyl-malonsäure, C-Äthyl-tartronsäure*** $C_5H_8O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (H 447). Verhalten eines komplexen Kalium-Eisen(III)-Salzes bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht: JAEGER, *Soc.* **119**, 2075.

6. ***2-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.1), [α-Oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_5H_8O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$.

[β-Chlor-α-äthoxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_5Cl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und überschüssigem α.β-Dichlor-diäthyläther in Äther unter Eis-Kochsalz-Kühlung (BENARY, SCHINKOPF, *B.* **56**, 359). — Leichtflüssiges Öl. Kp_{13}: 149—152°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

7. ***3-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_5H_8O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

[β-Vinyloxy-äthyl]-malonsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_2:CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von [β-Chlor-äthyl]-vinyl-äther mit Natriummalonester in Alkohol (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 1176). — Kp_3: 122° (korr.). D_{15}^{15}: 1,0575.

[β-Äthoxy-äthyl]-[γ.γ-dicarbäthoxy-propyl]-äther $C_{13}H_{24}O_6 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht wahrscheinlich beim Kochen von 1 Mol Malonester mit 1 Mol β.β'-Dichlor-diäthyläther und 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol, neben anderen Produkten (KAMM, WALDO, *Am. Soc.* **43**, 2226).

4. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_5$.

1. ***1-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.4), α-Oxy-adipinsäure, Adipomalsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 448). *B.* Durch Verseifen von α-Acetoxy-adipinsäure-diäthylester (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 448). — F: 152° (INGOLD, *Soc.* **119**, 966).

α-Methoxy-adipinsäure-dimethylester $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-adipinsäure und Dimethylsulfat (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 448). — Kp_{11}: 157—160°.

α-Acetoxy-adipinsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-adipinsäure-diäthylester mit Kaliumacetat in Alkohol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 448). Aus α-Oxy-adipinsäure durch Verestern mit Alkohol in Gegenwart von Zinkchlorid und Benzol und Behandeln des entstandenen Esters mit Acetylchlorid (INGOLD, *Soc.* **119**, 966). — Öl. Kp_{15}: 162—165° (ST., R.); Kp_{6-7}: 146—150° (I.).

2. ***2-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.4), β-Oxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Methoxy-adipinsäure $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Methoxy-adipinsäure-dimethylester mit verd. Schwefelsäure bis zur Auflösung (FARMER, *Soc.* **123**, 3330). — Prismen (aus Äther). F: 88—89°.

β-Methoxy-adipinsäure-dimethylester $C_9H_{16}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Δ^β-Dihydromuconsäure-dimethylester mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad (FARMER, *Soc.* **123**, 3327, 3330). — Öl. Kp_{17}: 137°. — Geht beim Auflösen in siedender verdünnter Schwefelsäure in β-Methoxy-adipinsäure über; bei längerer Einw. entsteht das Lacton der β-Oxy-adipinsäure. Beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Rohr auf 100° erhält man β-Brom-adipinsäure.

3. ***3-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxy-α-methyl-glutarsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (H 448). Ist nach INGOLD (*Soc.* **127**, 394) in freiem Zustand nicht beständig; nach PASSERINI (*G.* **53**, 333) krystallisiert sie und schmilzt bei 68—70°.

4. ***1-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.3), α'-Oxy-α-methyl-glutarsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht durch Einw. der berechneten Menge Bariumhydroxyd auf das Lacton der α'-Oxy-α-methyl-glutarsäure (Syst. Nr. 2619) (INGOLD, *Soc.* **127**, 395). — $Ag_2C_6H_8O_5$. — $BaC_6H_8O_5$ (bei 120°). Blättchen.

1-Äthoxy-butan-dicarbonsäure-(1.3), α'-Äthoxy-α-methyl-glutarsäure $C_8H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus α'-Chlor-α-methyl-glutarsäure-diäthylester bei Einw. von Natriumäthylat-Lösung in der Wärme und nachfolgender Verseifung des Reaktionsgemischs (GOSS, INGOLD, *Soc.* **127**, 2779).

α'-Äthoxy-α-methyl-glutarsäurediäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12-14}: 126—129° (GOSS, INGOLD, *Soc.* **127**, 2779).

5. ***1-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxy-α-äthyl-bernsteinsäure, β-Äthyl-äpfelsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Präparat von Lutz (H 450). *B.* Beim Kochen von α-Brom-β-methyl-glutarsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Natronlauge, neben anderen Produkten (INGOLD, *Soc.* **121**, 2689). Entsteht beim Kochen von 1.3-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(1.2)-lacton (Syst. Nr. 2624) mit Jodwasserstoffsäure, neben anderen Produkten (I., *Soc.* **121**, 2695). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 108—109°.

6. ***1-Oxy-2-methyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxy-β-methyl-glutarsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Brom-β-methyl-glutarsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Natronlauge in der Siedehitze, neben anderen Produkten (wurde als Di-p-toluidid isoliert) (INGOLD, *Soc.* **121**, 2688). Die Salze erhält man beim Lösen von α-Oxy-β-methyl-glutarsäure-lacton (Syst. Nr. 2619) in überschüssiger Alkalilauge (I., *Soc.* **121**, 2687). — $Ag_2C_6H_8O_5$. — $BaC_6H_8O_5$. Blättchen, die sich beim Trocknen bei 120° zersetzen.

7. ***3-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.2), [α-Oxy-äthyl]-bernsteinsäure, γ-Methyl-itamalsäure*** $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 451). *B.* Beim Kochen von α-Brom-β-methyl-glutarsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Natronlauge, neben anderen Produkten (INGOLD, *Soc.* **121**, 2689).

8. ***3-Oxy-butan-dicarbonsäure-(2.2), Methyl-[α-oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_6H_{10}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methylmalonester mit Acetaldehyd und Acetanhydrid im Rohr auf 140° (LUCAS, YOUNG, *Am. Soc.* **51**, 2537). — Kp_{3-5}: 100—106°. D_4^{21}: 1,0732. — Polymerisiert sich bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge unter Bildung eines rötlichbraunen Niederschlags.

Diamid $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Schütteln von 3-Oxy-butan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester mit konz. Ammoniak (LUCAS, YOUNG, *Am. Soc.* **51**, 2538). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 209,5° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol.

9. ***1-Oxy-butan-dicarbonsäure-(2.2), Oxymethyl-äthyl-malonsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

1-Methoxy-butan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester, Methoxymethyl-äthyl-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Chlordimethyläther mit Natriumäthylmalonester in Äther unterhalb 0° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 259). — Kp_{18}: 125—126°.

1-Äthoxy-butan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester, Äthoxymethyl-äthyl-malonsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlormethyläthyläther und Natriumäthylmalonester in Äther unterhalb 0° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 259). — Kp_{13}: 120—121°.

1-Propyloxy-butan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester, Propyloxymethyl-äthyl-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_5 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlormethylpropyläther auf Natriumäthylmalonester in Äther unterhalb 0° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 259). — Kp_{15}: 135—140°.

1-Butyloxy-butan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester, Butyloxymethyl-äthyl-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{26}O_5 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Chlormethylbutyläther und Natriumäthylmalonester in Äther unterhalb 0° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 259). — Kp_{5-6}: 133°.

1-Isobutyloxy-butan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester, Isobutyloxymethyl-äthyl-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{26}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Chlormethylisobutyläther mit Natriumäthylmalonester in Äther unterhalb 0° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 259). — Kp_{9-10}: 135°.

10. ***2-Oxy-butan-dicarbonsäure-(2.3), α-Oxy-α.α'-dimethyl-bernsteinsäure, α.β-Dimethyl-äpfelsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (H 452). *B.* Zur Bildung nach MICHAEL, TISSOT (*J. pr.* [2] **46** [1892], 298) vgl. ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 172). — Über ein bei der Destillation neben Dimethylmaleinsäureanhydrid entstehendes Produkt vgl. A. Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Wasserstoff bei einem Anfangsdruck von 60 Atm. in Gegenwart von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd auf 245° entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Methylbernsteinsäure und andere Produkte (RASUWAJEW, *B.* **60**, 1978; Ж. **59**, 1074).

α.β-Dimethyl-äpfelsäure-α'-äthylester-α-nitril, α-Methyl-acetessigsäure-äthylester-cyanhydrin $C_8H_{13}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CN$. *B.* Aus α-Methylacetessigester und Kaliumcyanid in Äther durch allmähliches Zufügen von Salzsäure bei —15° bis —18° (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 172). — Kp_{13}: 127—128°. D_4^{25}: 1,0549.

Acetylderivat $C_{10}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäure-äthylester-cyanhydrin bei Einw. von Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 173). — Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch. Kp_{18}: 148—149°. Läßt sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren.

11. ***1-Oxy-butan-dicarbonsäure-(2.3), α-Methyl-α'-oxymethyl-bernsteinsäure, α-Methyl-itamalsäure*** $C_6H_{10}O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 453). *B.* Das Bariumsalz entsteht durch Einw. von überschüssigem Barytwasser auf α-Methyl-paraconsäure $HO_2C\cdot CH<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\ CH_2 —— O\end{matrix}$ (Syst. Nr. 2619) (INGOLD, *Soc.* **127**, 397). — $BaC_6H_8O_5$.

5. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_5$.

1. ***2-Oxy-2-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.4), β-Oxy-β-methyl-adipinsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 454). *B.* Bei der Oxydation von inakt. Citronellsäure (E II **2**, 419) mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge (ROCHUSSEN, *J. pr.* [2] **105**, 131). Zur Bildung des entsprechenden Lactonsäureäthylesters $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot (CH_3)C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ O —— CO\end{matrix}$ (Syst. Nr. 2619) aus Lävulinsäureäthylester und Bromessigsäureäthylester nach DUDEN, FREYDAG (*B.* **36** [1903], 953) vgl. STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 251. — Das Dinatriumsalz liefert beim Erhitzen auf 150° und nachfolgenden Reduzieren mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium oder mit Natriumamalgam β-Methyl-adipinsäure (ST., RU.). — $Ag_2C_7H_{10}O_5 + {}^1/_2 H_2O$ (Ro.).

2. ***2-Oxy-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α-Oxy-α-methyl-α'-äthyl-bernsteinsäure, α-Methyl-β-äthyl-äpfelsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (H 455). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Wasserstoff bei

einem Anfangsdruck von 60 Atm. in Gegenwart von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd auf 245—250° entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Methylbernsteinsäure und andere Produkte (RASUWAJEW, *B.* **60**, 1979; Ж. **59**, 1075).

α-Methyl-β-äthyl-äpfelsäure-β-äthylester-α-amid $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Methyl-β-äthyl-äpfelsäure-β-äthylester-α-nitril mit 70%iger Schwefelsäure erst unter Wasserkühlung, dann bei Zimmertemperatur (KÜSTER, *H.* **172**, 238). — Nadeln (aus Äther). F: 121—122°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Essigester, heißem Benzol und Xylol. — Gibt beim Verseifen mit 40%iger Natronlauge Methyl-äthyl-maleinsäureanhydrid und andere Produkte.

α-Methyl-β-äthyl-äpfelsäure-β-äthylester-α-nitril, α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester-cyanhydrin $C_9H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von α-Äthyl-acetessigester mit Kaliumcyanid und konz. Salzsäure in Äther unter Eiskühlung (KÜSTER, *H.* **172**, 237). — Öl. Kp_3: 114—117°. D^{15}: 1,0388. — Ist unter Lichtabschluß beständig.

3. ***4-Oxy-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α-Methyl-α'-[α-oxy-äthyl]-bernsteinsäure*** $C_7H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Methyl-α'-[α-oxy-äthyl]-bernsteinsäure-α-äthylester mit 25%iger Natronlauge (KÜSTER, MAURER, PALM, *H.* **156**, 34). — Nadeln. F: 105°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

α-Methyl-α'-[α-oxy-äthyl]-bernsteinsäure-α-äthylester $C_9H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit Natriumamalgam in der Kälte (KÜSTER, MAURER, PALM, *H.* **156**, 34). — Nadeln. F: 81°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

4. ***3-Oxy-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), [α-Oxy-isopropyl]-bernsteinsäure, γ.γ-Dimethyl-itamalsäure, Diaterebinsäure*** $C_7H_{12}O_5 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Diaterebinsäurediäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 456). Zur Überführung in Terebinsäure (Syst. Nr. 2619) durch Einw. von wäßr. Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern mit konz. Salzsäure vgl. GOLDBERG, LINSTEAD, *Soc.* **1928**, 2353.

5. ***1-Oxy-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-[β-oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C_2H_5$.

Äthyl-[β-vinyloxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = CH_2{:}CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Natrium-äthylmalonsäure-diäthylester mit [β-Chlor-äthyl]-vinyl-äther in Alkohol (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 3084). — Kp_{16}: 151°. D_{15}^{15}: 1,0264.

6. ***2-Oxy-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(2.3), α'-Oxy-α.α.α'-trimethyl-bernsteinsäure, α.β.β-Trimethyl-äpfelsäure*** $C_7H_{12}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 457). *B.* Das Lacton entsteht aus der Verbindung $C_8H_{12}Br_2$ (E II 1, 572) bei der Oxydation mit 2%iger Permanganat-Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat, neben anderen Produkten (KRESTINSKI, BASHENOWA-KOSLOWSKAJA, Ж. **61**, 1708; *C.* **1930** I, 3170). — $PbC_7H_{10}O_5$.

6. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_5$.

1. ***3-Oxy-3-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.4), β-Oxy-α.β-dimethyl-adipinsäure*** $C_8H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 160). Zur Bildung des zugehörigen γ-Lactonsäure-äthylesters $\begin{matrix} H_2C \text{---} CH_2 \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. Nr. 2619) vgl. STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* 7, 252.

2. ***2-Oxy-4-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxy-α-isopropyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Oxy-α-isopropyl-glutarsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von α-Isopropyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester mit Natriumamalgam in verd. Alkohol unter Durchleiten von Kohlendioxyd (HARIHARAN, MENON, SIMONSEN, *Soc.* **1928**, 436). — Viscoses Öl. Kp_{10}: 145—146°.

3. ***1-Oxy-4-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.3), α'-Oxy-α-isopropyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht bei der Oxydation von α-Isopropyl-γ-acetyl-butyrolacton (Syst. Nr. 2475) mit

eiskalter Natriumhypobromit-Lösung und Erhitzen der entstandenen α-Isopropyl-butyrolacton-γ-carbonsäure mit Natronlauge (HENRY, PAGET, *Soc.* **1928**, 77). — $Ag_2C_8H_{12}O_5$. — $PbC_8H_{12}O_5$.

4. ***1-Oxy-hexan-dicarbonsäure-(3.3), [β-Oxy-äthyl]-propyl-malonsäure*** $C_8H_{14}O_5$ = HO·CH_2·CH_2·C(CO_2H)$_2$·CH_2·C_2H_5.

[β-Vinyloxy-äthyl]-propyl-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5$ = CH_2:CH·O·CH_2·CH_2·C(CO_2·C_2H_5)$_2$·CH_2·C_2H_5. *B.* Beim Kochen von Natrium-propylmalonsäure-diäthylester mit [β-Chlor-äthyl]-vinyl-äther in Alkohol (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 3084). — Kp_{17}: 157°. D_{15}^{15}: 1,0145.

7. 1-Oxy-heptan-dicarbonsäure-(3.3), [β-Oxy-äthyl]-butyl-malonsäure

$C_9H_{16}O_5$ = HO·CH_2·CH_2·C(CO_2H)$_2$·[CH_2]$_3$·CH_3.

[β-Vinyloxy-äthyl]-butyl-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_5$ = CH_2:CH·O·CH_2·CH_2·C(CO_2·C_2H_5)$_2$·[CH_2]$_3$·CH_3. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Kp_{17}: 165°. D_{15}^{15}: 0,9992 (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 3084).

8. 2-Oxy-6-methyl-heptan-dicarbonsäure-(2.5), α-Oxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure

$C_{10}H_{18}O_5$ = (CH_3)$_2$CH·CH(CO_2H)·CH_2·CH_2·C(CH_3)(OH)·CO_2H (E I 161). F: 143,5° (PENFOLD, *Perfum. essent. Oil Rec.* **13**, 322; *C.* **1923** I, 1540).

9. 3-Oxy-3-methyl-nonan-dicarbonsäure-(1.4), β-Oxy-β-methyl-α-n-amyl-adipinsäure

$C_{12}H_{22}O_5$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CH(CO_2H)·C(CH_3)(OH)·CH_2·CH_2·CO_2H. *B.* Die zugehörige γ-Lactonsäure (Syst. Nr. 2619) entsteht in geringer Menge aus ihrem Äthylester beim Behandeln mit 25%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 254). — Das Dinatriumsalz liefert beim Erhitzen oberhalb 115° 3-Methyl-nonen-(3)-carbonsäure-(1).

β-Oxy-β-methyl-α-n-amyl-adipinsäure-α-äthylester $C_{14}H_{26}O_5$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CH(CO_2·C_2H_5)·C(CH_3)(OH)·CH_2·CH_2·CO_2H. *B.* Der zugehörige γ-Lactonsäureäthylester (Syst. Nr. 2619) entsteht aus Lävulinsäureäthylester und α-Brom-önanthsäure-äthylester (E II **2**, 296) beim Behandeln mit durch Jod aktiviertem Zink in Benzol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 253).

10. 4-Oxy-3.7-dimethyl-octan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(4), β-Oxy-γ-methyl-β-isoamyl-pimelinsäure

$C_{13}H_{24}O_5$ = (CH_3)$_2$CH·CH_2·CH_2·C(CH_2·CO_2H)(OH)·CH(CH_3)·CH_2·CH_2·CO_2H.

β-Oxy-γ-methyl-β-isoamyl-pimelinsäure-α-äthylester $C_{15}H_{28}O_5$ = (CH_3)$_2$CH·CH_2·CH_2·C(CH_2·CO_2·C_2H_5)(OH)·CH(CH_3)·CH_2·CH_2·CO_2H. *B.* Der zugehörige δ-Lactonsäureäthylester entsteht beim Erwärmen von γ-Isocaproyl-n-valeriansäure-äthylester mit Bromessigester und durch Jod aktiviertem Zink in Äther (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 858).

11. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_5$.

1. ***9.11.12-Trioxy-heptadecen-(7)-carbonsäure-(1)*** $C_{18}H_{34}O_5$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CH(OH)·CH(OH)·CH_2·CH(OH)·CH:CH·[CH_2]$_6$·CO_2H. *B.* Beim Erwärmen von Sativinsäure (S. 308) mit 60%iger Schwefelsäure (REINGER, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 128; *C.* **1922** III, 127). — Dunkelgelbes, dickflüssiges Öl. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol. — Gibt bei der Oxydation Korksäure. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiummohr ι.λ.μ-Trioxy-stearinsäure.

Äthylester $C_{20}H_{38}O_5$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CH(OH)·CH(OH)·CH_2·CH(OH)·CH:CH·[CH_2]$_6$·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (REINGER, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 129; *C.* **1922** III, 127). — Gelbes Öl. Erstarrt in Eis-Kochsalz-Gemisch nicht.

2. ***8-Oxy-hexadecan-dicarbonsäure-(1.8), α-Oxy-α-n-octyl-sebacinsäure*** $C_{18}H_{34}O_5$ = CH_3·[CH_2]$_7$·C(CO_2H)(OH)·[CH_2]$_7$·CO_2H (E I 161). *B.* Beim Schmelzen von ϑ.ι-Dioxo-stearinsäure mit feuchtem Kaliumhydroxyd bei 160°, neben anderen Produkten (NICOLET, JURIST, *Am. Soc.* **44**, 1140).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_4H_4O_5$.

1. ***1-Oxy-äthen-dicarbonsäure-(1.2), Oxy-maleinsäure*** $C_4H_4O_5 = HO_2C\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Oxalessigsäure, Syst. Nr. 292.

α'-Brom-α-äthylmercapto-maleinsäure $C_6H_7O_4BrS = HO_2C\cdot CBr:C(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Äthylmercapto-bernsteinsäure beim Behandeln mit Brom in Eisessig und Erwärmen des entstandenen Anhydrids mit Wasser (FITGER, *B.* **54**, 2960). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 131—141° (unkorr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Wasser und Chloroform, sehr schwer in Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Kaliumpermanganat in Natriumdicarbonat-Lösung tiefgreifend zersetzt. — $BaC_6H_5O_4BrS$. Nadeln. Schwerer löslich in heißem als in kaltem Wasser.

2. ***2-Oxy-äthen-dicarbonsäure-(1.1), Oxymethylen-malonsäure*** $C_4H_4O_5 = HO\cdot CH:C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit Formylmalonsäure, Syst. Nr. 292.

Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 469; E I 162). Liefert beim Erhitzen mit l-Menthol in Gegenwart von wenig Natrium auf 90° bei 10—30 mm Druck Äthoxymethylen-malonsäure-di-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2055). Liefert mit Resorcin in Natriumäthylat-Lösung Umbelliferoncarbonsäure-(3)-äthylester (WEISS, KRATZ, *M.* **51**, 391). Bei der Umsetzung mit 2-Nitroresorcin in Natriumäthylat-Lösung entsteht 3.3′(oder 4.4′)-Dinitro-2.4.2′.4′(oder 3.5.3′.5′)-tetraoxy-diphenyl; aus dem alkoh. Filtrat erhält man nach dem Eindampfen 8-Nitro-7-oxycumarin (W., KR.). Läßt man Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester auf Guanidincarbonat in Natriumäthylat-Lösung einwirken, so erhält man nach 1-stdg. Aufbewahren des Reaktionsgemisches Äthoxymethylen-malonsäure-äthylester-guanidid (s. u.), nach mehrstündigem Aufbewahren 4-Oxo-2-imino-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3697) (MITTER, PALIT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 68; *C.* **1926** I, 118). Liefert mit salzsaurem Benzamidin in Natriumäthylat-Lösung 2-Phenyl-pyrimidon-(4)-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3696); reagiert analog mit salzsaurem p-Tolamidin (MITTER, BARDHAN, *Soc.* **123**, 2180, 2183), sowie mit β-Naphthamidin und mit Anisamidin (M., P.).

E I 162, Z. 19 v. u. statt „2-Äthyl-butan-dicarbonsäure-(1.1)" lies „2-Äthyl-butan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester".

Äthoxymethylen-malonsäure-äthylester-guanidid $C_9H_{15}O_4N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Äthoxymethylen-malonsäure-diäthylester mit Guanidin-carbonat in Natriumäthylat-Lösung und 1-stdg. Aufbewahren des Reaktionsgemisches (MITTER, PALIT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 68; *C.* **1926** I, 118). — Krystallkörner (aus Eisessig). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 295°. — Gibt beim Kochen mit 50%iger Salzsäure Malonsäure-monoguanidid.

Äthoxymethylen-cyanessigsäure-methylester, β-Äthoxy-α-cyan-acrylsäure-methylester $C_7H_9O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 270). Bei der Einw. von Natriumcyanessigsäureäthylester in Methanol erhält man α.γ-Dicyan-glutaconsäure-dimethylester, in Alkohol α.γ-Dicyan-glutaconsäure-methylester-äthylester (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* **3**, 220; *C.* **1929** I, 57).

Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester, β-Äthoxy-α-cyan-acrylsäure-äthylester $C_8H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 470; E I 162). Bei der Ozonisierung einer Lösung des Esters in Essigester entstehen Blausäure und Oxalsäure (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* **55**, 3444). Beim Vermischen mit Hydrazinhydrat unter starker Kühlung erhält man Hydrazinomethylen-cyanessigsäure-äthylester (D., G., K.). Liefert mit Natriumcyanessigsäuremethylester oder -äthylester in Alkohol die Natriumverbindung des α.γ-Dicyan-glutaconsäure-diäthylesters, mit Natriumcyanessigsäuremethylester in Methanol die Natriumverbindung des α.γ-Dicyan-glutaconsäure-methylester-äthylesters (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 240; **3**, 220; *C.* **1927** II, 2278; **1929** I, 57). Gibt bei der Kondensation mit salzsaurem Benzamidin in Natriumäthylat-Lösung 2-Phenyl-5-cyan-pyrimidon-(4) (Syst. Nr. 3696); analoge Verbindungen erhält man mit p-Tolamidin und anderen Amidinen (MITTER, PALIT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 62; *C.* **1926** I, 118). Liefert mit Benzylamin in 95%igem Alkohol Benzylaminomethylen-cyanessigsäure-äthylester (Syst. Nr. 1699) (D., G., K.).

Äthoxymethylen-malonsäure-dinitril, Äthoxymethylen-malonitril $C_6H_6ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CH:C(CN)_2$ (E I 162). F: 65—66° (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* **55**, 3441). Leicht löslich in kaltem Aceton und kaltem Essigester. — Beim Ozonisieren einer auf 50—60° erwärmten Lösung von Äthoxymethylen-malonitril in Eisessig entstehen Krystalle einer in

Wasser leicht löslichen Verbindung, die beim Erwärmen mit verd. Alkali Ammoniak abspaltet und sich beim Erhitzen schwarz färbt. Gibt mit siedendem Wasser Oxymethylenmalonitril (Syst. Nr. 292). — Reizt die Schleimhäute und ruft auf der Haut Entzündungen hervor.

2. Oxy-carbonsäuren $C_5H_6O_5$.

1. ***2-Oxy-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxy-glutaconsäure*** $C_5H_6O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Aceton-α.α'-dicarbonsäure, Syst. Nr. 292.

β-Methoxy-glutaconsäure-dimethylester $C_8H_{12}O_5$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 7½-stdg. Erwärmen von 4.6-Dimethoxy-pyron-(2) (Syst. Nr. 2529) mit absol. Methanol im Autoklaven auf 80° (LITYŃSKI, MALACHOWSKI, *Roczniki Chem.* 7, 582; *C.* **1928** II, 448). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{18}: 138°. $D^{21,4}$: 1,1596. $n_D^{21,5}$: 1,4663. — Wird bei längerem Erwärmen mit Wasser verseift.

β-Acetoxy-glutaconsäure-monoäthylester $C_9H_{12}O_6$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxy-4-acetoxy-pyron-(2) (Syst. Nr. 2529) mit absol. Alkohol auf 45° bis zum Verschwinden der Lignin-Reaktion (MALACHOWSKI, *Roczniki Chem.* 6, 33, 34; *C.* **1926** II, 2907). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 79—80°. Zersetzt sich oberhalb 130°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Wird durch Wasser langsam, in Gegenwart von Säuren rasch zu Acetondicarbonsäure-monoäthylester verseift.

β-Äthoxy-glutaconsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 470; E I 162). Liefert beim Behandeln mit Oxalester in absol. Alkohol + Äther bei Gegenwart von Kaliumäthylat und Erwärmen der entstandenen gelben Verbindung auf 70° 2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-dion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. Nr. 1472) (WISLICENUS, MELMS, *A.* **436**, 111).

β-Acetoxy-glutaconsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen von 4.6-Diacetoxy-pyron-(2) (Syst. Nr. 2529) mit absol. Alkohol, Erwärmen auf 60° und Destillieren im Vakuum (MALACHOWSKI, *Roczniki Chem.* 6, 29, 35; *C.* **1926** II, 2907). — Flüssigkeit. Kp_8: 146—148°. Unlöslich in Wasser. — Gibt mit Kupferacetat in Wasser oder Alkohol keinen Niederschlag; beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak und Versetzen mit Kupferacetat erhält man sofort einen Niederschlag des Kupfersalzes des Acetondicarbonsäurediäthylesters. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2. ***2-Oxy-propen-(1)-dicarbonsäure-(1.1), [α-Oxy-äthyliden]-malonsäure, β-Oxy-α-carboxy-crotonsäure*** $C_5H_6O_5$ = $CH_3\cdot C(OH):C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit Acetylmalonsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$, Syst. Nr. 292.

[α-Äthoxy-äthyliden]-cyanessigsäure-methylester, β-Äthoxy-α-cyan-crotonsäure-methylester $C_8H_{11}O_3N$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Acetylcyanessigsäuremethylesters beim Behandeln mit Äthyljodid (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 263; *C.* **1929** I, 226). — F: 76—77°. — Liefert beim Behandeln mit der äquivalenten Menge Natriumcyanessigsäure-äthylester in Alkohol die Natriumverbindung des β-Methyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-methylester-äthylesters (E II **2**, 715).

[α-Äthoxy-äthyliden]-cyanessigsäure-äthylester, β-Äthoxy-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3N$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 471). *B.* Beim Erhitzen von je 1 Mol Orthoessigsäuretriäthylester und Cyanessigsäureäthylester mit 2 Mol Acetanhydrid (URUSHIBARA, *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 103; *C.* **1928** II, 33). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74—75°; Kp_7: 152,5° (U., *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 103). — Gibt mit der äquivalenten Menge Natriumcyanessigsäure-methylester in Methanol die Natriumverbindung des β-Methyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-methylester-äthylesters (E II **2**, 715) (U., *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 263; *C.* **1929** I, 225), in Alkohol die Natriumverbindung des β-Methyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-diäthylesters (E II **2**, 715) (U., *Bl. chem. Soc. Japan* 3, 104).

3. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_5$.

1. ***3-Oxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4), β'-Oxy-Δ^{α}-dihydro-muconsäure*** $C_6H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

α'-Brom-β'-oxy-Δ^{α}-dihydromuconsäure $C_6H_7O_5Br$ = $HO_2C\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 471). *B.* Beim Kochen von α'.β'-Dibrom-Δ^{α}-dihydromuconsäure-diäthylester (E II **2**, 656) mit 1,5 n-methylalkoholischer Kalilauge, neben anderen Produkten (CHANDRASENA, INGOLD, *Soc.* **121**, 1318). — Krystalle (aus Wasser). F: 195° (Zers.).

2. *1-Oxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(2.3), α-[Oxymethylen]-brenzweinsäure* $C_6H_8O_5$ = HO·CH:C(CO_2H)·CH(CH_3)·CO_2H ist desmotrop mit α-Methyl-α'-formyl-bernsteinsäure OHC·CH(CO_2H)·CH(CH_3)·CO_2H, Syst. Nr. 292.

α-[Äthoxymethylen]-brenzweinsäure(?) $C_8H_{12}O_5$ = C_2H_5·O·CH:C(CO_2H)·CH(CH_3)·CO_2H(?) (H 472).

H 472, Z. 2 v. o. vor „α-Methyl-paraconsäure-äthylesters" schalte ein „rohen, wahrscheinlich α-Äthoxymethylen-brenzweinsäureester enthaltenden".

4. 4-Oxy-penten-(2)-dicarbonsäure-(2.3), Methyl-[α-oxy-äthyl]-maleinsäure $C_7H_{10}O_5$ = CH_3·CH(OH)·C(CO_2H):C(CH_3)·CO_2H. *B.* Die zugehörige Lactonsäure, α.γ-Dimethyl-Δ^{α}-crotonlacton-β-carbonsäure (Syst. Nr. 2619), entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Methyl-[α-methoxy-äthyl]-maleinsäure-imid (Syst. Nr. 3240) mit bei 60° gesättigtem Barytwasser und Zerlegen des Bariumsalzes mit Salzsäure (KÜSTER, MAURER, *H.* **133**, 144; K., M., PALM, *H.* **156**, 17; *B.* **59**, 1021). — $CuC_7H_8O_5$ (bei 100°). Blaugrüne Blättchen (K., M.). — $Ag_2C_7H_8O_5$ (bei 100°). Niederschlag. Wird am Licht oder beim Erwärmen braun (K., M.). — $BaC_7H_8O_5 + 2H_2O$ (bei 40°). Blättchen. Gibt das Krystallwasser erst bei 150° ab. 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 35 Tln. Wasser (K., M.).

4-Methoxy-penten-(2)-dicarbonsäure-(2.3), Methyl-[α-methoxy-äthyl]-maleinsäure $C_8H_{12}O_5$ = CH_3·CH(O·CH_3)·C(CO_2H):C(CH_3)·CO_2H. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von Methyl-[α-methoxy-äthyl]-maleinsäure-imid (Syst. Nr. 3240) mit verd. Barytwasser (KÜSTER, MAURER, *H.* **133**, 147). — Beim Zersetzen des Bariumsalzes mit Salzsäure erhält man das zugehörige Anhydrid (Syst. Nr. 2529). — $Ag_2C_8H_{10}O_5$ (bei 100°). Niederschlag. Färbt sich am Licht und beim Trocknen braun. — $BaC_8H_{10}O_5 + 2H_2O$. Blättchen. Gibt bei längerem Erwärmen auf 160° das Krystallwasser ab. 1 Tl. löst sich bei 20° in 45 Tln. Wasser.

5. 1-Oxy-3-methyl-hepten-(6)-dicarbonsäure-(1.4), α'-Oxy-β-methyl-α-allyl-adipinsäure $C_{10}H_{16}O_5$ = CH_2:CH·CH_2·CH(CO_2H)·CH(CH_3)·CH_2·CH(OH)·CO_2H. *B.* Die zugehörige Lactonsäure (Syst. Nr. 2619) erhält man aus 2-Methyl-1-allyl-cyclopentanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. Nr. 1398) bei 20-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure oder 20%iger Schwefelsäure, besser beim Aufbewahren mit Alkalien in der Kälte oder aus 4-Acetoxy-2-methyl-1-allyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Kochen mit alkoholisch-wäßriger Bariumhydroxyd-Lösung unter Luftabschluß (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 413).

α'-Äthoxy-β-methyl-α-allyl-adipinsäure $C_{12}H_{20}O_5$ = CH_2:CH·CH_2·CH(CO_2H)·CH(CH_3)·CH_2·CH(O·C_2H_5)·CO_2H. *B.* Beim Erhitzen von 4-Äthoxy-2-methyl-1-allyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. Nr. 1398) mit Bariumhydroxyd in wäßr. Alkohol (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 416). — Dickes Öl. Siedet im Hochvakuum bei 155—160°.

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_6$.

1. 1.2.3.4-Tetraoxy-butan-carbonsäuren-(1), α.β.γ.δ-Tetraoxy-n-valeriansäuren, normale Pentonsäuren $C_5H_{10}O_6$ = HO·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H.

a) ***Ribonsäuren*** $C_5H_{10}O_6$, Formel I und II.

```
         H   H   H                          OH  OH  OH
I.  HO·CH2·C———C——— C·CO2H         II.  HO·CH2·C———C———C·CO2H.
         OH  OH  OH                          H   H   H
```

α) ***d-Ribonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I).

d-Phosphoribonsäure $C_5H_{11}O_9P$ = H_2O_3P·O·CH_2·[CH(OH)]$_3$·CO_2H (E I 164). *B.* Aus dem Bariumsalz der Ribose-phosphorsäure beim Behandeln mit Bariumhypojodit (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **81**, 218). — Geschwindigkeit der Lactonbildung des Bariumsalzes in salzsaurer Lösung: L., M.

d-Ribonsäurehydrazid $C_5H_{12}O_5N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem γ-Lacton der d-Ribonsäure beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (VAN MARLE, *R.* **39**, 558). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 150°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{16}$: +27,5° (in Wasser).

β) ***l-Ribonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II) (H 473). *B.* Die von E. FISCHER, PILOTY (*B.* **24** [1891], 4216) beschriebene Darstellungsmethode wird dadurch vereinfacht, daß man bei Atmosphärendruck arbeitet und das γ-Lacton der l-Arabonsäure mit Pyridin und sehr wenig Wasser erwärmt (HASENFRATZ, *C. r.* **184**, 211). — Cadmiumsalz. Nadeln.

b) ***Arabonsäuren*** $C_5H_{10}O_6$, Formel III und IV.

```
              H   H   OH                           OH  OH  H
III.  HO·CH2·C———C———C·CO2H          IV.  HO·CH2·C———C———C·CO2H.
              OH  OH  H                            H   H   OH
```

α) ***d-Arabonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel III) (H 473; E I 164). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von 2.3.5-triacetyl-d-arabonsaurem Kalium mit methylalkoholischem Ammoniak (MAURER, *B.* **62**, 336). Neben anderen Produkten aus d-Glucose in gesättigter Kalk-Lösung beim Einleiten von kohlendioxydfreier Luft (POWER, UPSON, *Am. Soc.* **48**, 196, 199), beim Erwärmen mit Kupfer(II)-chlorid in Natriumcarbonat-Lösung (JENSEN, UPSON, *Am. Soc.* **47**, 3019, 3021) oder beim Behandeln mit verd. Bariumhypobromit-Lösung (HÖNIG, TEMPUS, *B.* **57**, 788, 791). Aus 2-Keto-d-gluconsäure (Syst. Nr. 4753 N) bei der Oxydation mit verd. Bariumhypobromit-Lösung (H., T., *B.* **57**, 788) oder mit Bariumpermanganat in verd. Schwefelsäure (OHLE, BEREND, *B.* **60**, 1166). — $[\alpha]_D$: +18,7° (Anfangswert) → +48,6° (Endwert nach 48 Stdn.; Lösung des Bariumsalzes in 1n-Salzsäure; c = 4) (O., B.). — $KC_5H_9O_6$. Wird durch Lösen in Wasser und Eintropfen in viel Alkohol gereinigt (M., *B.* **62**, 336). — $Ba(C_5H_9O_6)_2$. Krystalle (aus verd. Methanol) (O., B.).

2.3.5-Triacetyl-d-arabonsäure $C_{11}H_{16}O_9 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Schütteln von 2.3.4.6-Tetraacetyl-d-glucoseen-(1.2) (Syst. Nr. 4752 M) mit Kaliumpermanganat und Kaliumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung (MAURER, *B.* **62**, 336). — $KC_{11}H_{15}O_9$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 214—215°.

2.3.5-Trimethyl-4-[2.3.5-trimethyl-arabonoyl]-d-arabonsäure (?) $C_{16}H_{30}O_{11} = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$ (?)[1]. *B.* Beim Erwärmen von 1.3.4.6-Tetramethyl-d-fructose mit verd. Salpetersäure (D: 1,2) auf 60° (HAWORTH, *Soc.* **117**, 207). — Viscose, hygroskopische Flüssigkeit. $Kp_{1,8}$: 190—200°. n_D: 1,4575.

β) ***l-Arabonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel IV) (H 473; E I 165). *B.* Über die Bildung aus l-Arabinose (Syst. Nr. 4750 D) durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) bei Zimmertemperatur vgl. a. KILIANI, *B.* **54**, 460. Zur Darstellung aus Kirschgummi vgl. noch K., *B.* **58**, 2348. Die Reinigung kann über das Cadmiumsalz erfolgen (HAWORTH, HIRST, LEARNER, *Soc.* **1927**, 2434). — Physiologisches Verhalten der l-Arabonsäure: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 968. — $Ca(C_5H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Gibt bei 105° das Krystallwasser ab (K., *B.* **54**, 460). — Cadmiumsalz. Krystalle (aus Wasser) (H., H., L.). — Brucinsalz $C_5H_{10}O_6 + C_{23}H_{26}O_4N_2 + 4H_2O$. Krystalle (K., *B.* **58**, 2349; vgl. NEF, *A.* **357** [1907], 226).

2.3.4-Trimethyl-l-arabonsäure $C_8H_{16}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-l-arabonsäurelacton (Syst. Nr. 2548) beim Behandeln mit Wasser oder Natronlauge (PRYDE, HIRST, HUMPHREYS, *Soc.* **127**, 355). — $[\alpha]_D^{17}$: +22,9° (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 1,5) (P., HI., HU.; vgl. DREW, GOODYEAR, HU., *Soc.* **1927**, 1245). — Das Lacton gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,42) auf dem Wasserbad 2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure (HAWORTH, JONES, *Soc.* **1927**, 2353). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +21,55° (Wasser). (P, HU. *Soc.* **1927**, 561).

2.3.5-Trimethyl-l-arabonsäure $C_8H_{16}O_6 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der erschöpfenden Methylierung von l-Arabonsäure-γ-lacton (Syst. Nr. 2548) mit Methyljodid und Silberoxyd zuerst in Methanol, dann ohne Lösungsmittel und anschließenden Behandlung mit kalter Natronlauge (HAWORTH, NICHOLSON,

[1]) So formuliert auf Grund der Konstitution des Ausgangsmaterials. Beilstein-Redaktion; vgl. a. HAWORTH, LINNELL, *Soc.* **123**, 296.

Soc. **1926**, 1902). — Liefert bei längerem Erhitzen auf 100° 2.3.5-Trimethyl-l-arabonsäure-γ-lacton (H., N., *Soc.* **1926**, 1902). Polarimetrische Untersuchungen über das Gleichgewicht mit dem Lacton in wäßr. Lösung: DREW, GOODYEAR, H., *Soc.* **1927**, 1244.

l-Arabonsäure-methylester $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 165). Zur Bildung aus dem γ-Lacton der l-Arabonsäure vgl. SIMON, HASENFRATZ, *C. r.* **179**, 1166. — Krystalle (aus Wasser). F: 148° (Maquennescher Block). $[\alpha]_D^{20}$: —6,3° (Wasser). Wird durch kaltes Wasser nur sehr langsam, durch heißes Wasser oder beim Erhitzen auf 110° schnell in Methanol und das γ-Lacton der l-Arabonsäure gespalten.

2.3.4.5-Tetraacetyl-l-arabonsäure-methylester $C_{14}H_{20}O_{10} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Arabonsäure-methylester bei der Einw. von Acetanhydrid und Zinkchlorid (SIMON, HASENFRATZ, *C. r.* **179**, 1167). — F: 129,5—131°. $[\alpha]_D^{20}$: —34,1° (Essigsäure).

l-Arabonsäure-äthylester $C_7H_{14}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem γ-Lacton der l-Arabonsäure (Syst. Nr. 2548) bei der Einw. von Äthylalkohol unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure in der Wärme (SIMON, HASENFRATZ, *C. r.* **179**, 1166). — F: 126,5° (Maquennescher Block). Schwach rechtsdrehend.

2.3.4.5-Tetraacetyl-l-arabonsäure-äthylester $C_{15}H_{22}O_{10} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-Arabonsäureäthylester und Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (SIMON, HASENFRATZ, *C. r.* **179**, 1167). — F: 68°. $[\alpha]_D^{20}$: —26,7° (Essigsäure).

2.3.4-Trimethyl-l-arabonsäureamid $C_8H_{17}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-arabonsäure-lacton (Syst. Nr. 2548) in Methanol beim Sättigen mit trocknem Ammoniak (PRYDE, HIRST, HUMPHREYS, *Soc.* **127**, 356). — Krystalle. F: 95—100°.

2.3.4.5-Tetraacetyl-l-arabonsäure-nitril $C_{13}H_{17}O_8N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot CN$ (H 474). Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120° (DEULOFEU, SELVA, *Soc.* **1929**, 226). — Gibt beim Schütteln mit Natriummethylat in Methanol + Chloroform unter Kühlung und Zersetzen des Additionsprodukts mit Eiswasser oder beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Schütteln mit Bariumhydroxyd und Silberoxyd l-Erythrose (Syst. Nr. 4748 C), neben anderen Produkten.

l-Arabonsäure-hydrazid $C_5H_{12}O_5N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (E I 165). Über die Bildung aus dem γ-Lacton der l-Arabonsäure s. a. VAN MARLE, *R.* **39**, 557; vgl. KILIANI, *B.* **58**, 2361. — Blättchen (aus Alkohol). F: 138° (VAN M.). $[\alpha]_D^{18}$: +52,6° (Wasser); $[\alpha]_D^{18}$: +61,8° (Pyridin) (VAN M.). Schwer löslich in Alkohol (VAN M.).

c) ***Xylonsäuren*** $C_5H_{10}O_6$, Formel I und II.

$$\text{I.}\quad HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H \qquad \text{II.}\quad HO\cdot CH_2\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H\,.$$

α) ***d-Xylonsäure***, in älteren Arbeiten l-Xylonsäure genannt (Konfiguration entsprechend Formel I) (H 475; E I 165). Zur Änderung der älteren Bezeichnung vgl. H **31**, 47. — *B.* Bei der Sulfitzellstoffkochung (HÄGGLUND, JOHNSON, *Svensk kem. Tidskr.* **41**, 59; *Wochbl. Papierf.* **60**, 514; *C.* **1929** I, 2935). Durch 5-tägige Einw. von 0,9 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) auf d-Xylose (Syst. Nr. 4750 E) bei Zimmertemperatur (KILIANI, *B.* **54**, 460). Nach HUDSON, ISBELL (*Am. Soc.* **51**, 2227; *C.* **1929** II, 1652) wird die Ausbeute an d-Xylonsäure bei der Oxydation von d-Xylose mit Brom durch Zusatz von Bariumbenzoat verbessert. — $[\alpha]_D$: +18,0° (Lösung des „Cadmiumxylonobromids" in verd. Salzsäure; c der Säure = 2,5) (K., *B.* **59**, 2464). — $Sr(C_5H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Nadeln; verliert beim Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure nur wenig mehr als die Hälfte des Krystallwassers; schwer löslich in Wasser (K., *B.* **59**, 2463). — $Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdBr_2 + 2H_2O$ („Cadmiumxylonobromid"). $[\alpha]_D$: +8,1° (Wasser; c = 1,5) (EHRLICH, SCHUBERT, *Bio. Z.* **169**, 62); $[\alpha]_D^{20}$: +8,8° (Wasser; c = 1,5) (HU., IS.). Über den Wassergehalt vgl. K., *B.* **54**, 460.

2.3-Dimethyl-d-xylonsäure $C_7H_{14}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Über die Geschwindigkeit der Bildung aus dem entsprechenden γ-Lacton (Syst. Nr. 2548) vgl. HAMPTON, HAWORTH, HIRST, *Soc.* **1929**, 1749. — $[\alpha]_D^{20}$: +30,4° (Wasser; c = 1). Zur Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches von Säure und Lacton in Wasser vgl. H., H., H. — Das Phenylhydrazid schmilzt bei 107—108°, das 4-Brom-phenylhydrazid bei 150—151°.

2.3.4-Trimethyl-d-xylonsäure $C_8H_{16}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton entsteht beim Behandeln einer Lösung von 2.3.4-Trimethyl-methyl-β-d-xylopyranosid (Syst. Nr. 4750 E) mit 3%iger Bromwasserstoffsäure in der Wärme und nachfolgenden Oxydation mit Brom, zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 75° (HAWORTH, WESTGARTH,

Soc. **1926**, 886; DREW, GOODYEAR, H., *Soc.* **1927**, 1244). — $[\alpha]_{546,1}^{16}$: +32,7° (Wasser; c = 1) (D., G., H.). Zur Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches von Säure und Lacton in Wasser vgl. H., W.; D., G., H.

2.3.5-Trimethyl-d-xylonsäure $C_8H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton entsteht bei mehrfacher Behandlung von 2.3.5-Trimethyl-d-xylofuranose mit Bromwasser bei Temperaturen unterhalb 40° (HAWORTH, WESTGARTH, *Soc.* **1926**, 885). Über die Geschwindigkeit der Umwandlung des Lactons in die Säure durch Einw. von Natronlauge vgl. HAW., PORTER, *Soc.* **1928**, 617. — $[\alpha]_D^{16}$: +31,7° (Wasser; c = 0,9) (DREW, GOODYEAR, HAW., *Soc.* **1927**, 1244); $[\alpha]_{546,1}^{20}$: +41° (Wasser; c = 1,3) (HAMPTON, HAW., HIRST, *Soc.* **1929**, 1750). — Das Lacton gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,42) 2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure (HAW., JONES, *Soc.* **1927**, 2352). — Das Phenylhydrazid schmilzt bei 89° (HAM., HAW., HIRST).

d-Xylonsäure-hydrazid $C_5H_{12}O_5N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der d-Xylonsäure beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (VAN MARLE, *R.* **39**, 559). — Viscose Masse. $[\alpha]_D^{15}$: +34,5° (Wasser).

β) ***l-Xylonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, S. 304). Zur Änderung der älteren Bezeichnung d-Xylonsäure in l-Xylonsäure vgl. H **31**, 55.

Tetraacetyl-l-xylonsäure-nitril $C_{13}H_{17}O_8N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_3 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von l-Xylose-oxim mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DEULOFEU, *Soc.* **1929**, 2459). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in Alkohol l-Threose-bis-acetamid $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (Syst. Nr. 4748 D).

d) ***d-Lyxonsäure*** $C_5H_{10}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot C(H)(OH) \cdot C(OH)(H) \cdot C(OH)(H) \cdot CO_2H$.

2.3.4-Trimethyl-d-lyxonsäure $C_8H_{16}O_6 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2548) entsteht beim 100—120-stdg. Erwärmen von 2 Tln. 2.3.4-Trimethyl-d-xylonsäure-lacton mit 1 Tl. Pyridin und 14 Tln. Wasser im Rohr auf dem Wasserbad, neben Brenzschleimsäure (HAWORTH, LONG, *Soc.* **1929**, 349). Aus 2.3.4-Trimethyl-d-lyxose bei mehrtägiger Einw. von Bromwasser bei 35° und Spaltung des Lactons mit Natronlauge (HIRST, SMITH, *Soc.* **1928**, 3153). — $[\alpha]_D^{19}$: —13,4° (Wasser; c = 1) (HI., S.). Geschwindigkeit der Einstellung und Zusammensetzung des Gleichgewichts mit dem Lacton: HI., S.

2.3.5-Trimethyl-d-lyxonsäure $C_8H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2548) entsteht aus 2.3.5-Trimethyl-d-xylonsäure-lacton beim Erwärmen mit wäßr. Pyridin (HAWORTH, LONG, *Soc.* **1929**, 349). — Das Phenylhydrazid schmilzt bei 142°.

d-Lyxonsäure-hydrazid $C_5H_{12}O_5N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der d-Lyxonsäure (Syst. Nr. 2548) durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (VAN MARLE, *R.* **39**, 559). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{14}$: —3,6° (Wasser).

2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_6$.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxy-pentan-carbonsäuren-(1), α.β.γ.δ-Tetraoxy-n-capronsäuren, normale Methylpentonsäuren*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO_2H$.

a) ***d-Glucomethylonsäure, Isorhodeonsäure, d-Isorhamnonsäure*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3 \cdot C(H)(OH) \cdot C(H)(OH) \cdot C(OH)(H) \cdot C(H)(OH) \cdot CO_2H$ (H 477; E I 166). Über die optische Drehung vgl. VOTOČEK, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 237; *C.* **1929** II, 554. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Pyridin die γ-Lactone der Isorhodeonsäure und d-Rhamnonsäure (Syst. Nr. 2548) (Vo., VALENTIN, *C. r.* **183**, 63; vgl. a. Vo., *B.* **44** [1911], 821). — Bariumsalz. Unlöslich in Alkohol (Vo.).

b) ***d-Gulomethylonsäure*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3 \cdot C(H)(OH) \cdot C(OH)(H) \cdot C(H)(OH) \cdot C(H)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton bildet sich bei der Reduktion von 5-Keto-l-rhamnonsäure-lacton in 0,5 n-Natronlauge mit

Natriumamalgam in Kohlendioxyd-Atmosphäre, neben anderen Produkten (VOTOČEK, BENEŠ, *Bl.* [4] **43**, 1334; *C.* **1929** I, 1677; vgl. dazu KILIANI, *B.* **55**, 2823). — Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol kein krystallisiertes Hydrazid.

c) ***Rhamnonsäuren*** $C_6H_{12}O_6$, Formel I und II.

$$\text{I.}\quad CH_3\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H \qquad \text{II.}\quad CH_3\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H.$$

α) ***d-Rhamnonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I). *B.* Das γ-Lacton (Syst. Nr. 2548) entsteht aus Isorhodeonsäure beim Erhitzen in wäßr. Pyridin (VOTOČEK, VALENTIN, *C. r.* **183**, 63; vgl. a. Vo., *B.* **44** [1911], 821).

β) ***l-Rhamnonsäure,*** früher nur als ***Rhamnonsäure*** bezeichnet (Konfiguration entsprechend Formel II) (H 476; E I 166). *B.* Aus Rhamnose (Syst. Nr. 4752 H) bei 10-tägiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,25) bei Zimmertemperatur nach Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure (Ausbeute höchstens 30%) oder besser bei der Oxydation mit Brom (vgl. H **3**, 476) (Ausbeute 60—64%) (KILIANI, *B.* **54**, 460; **55**, 81). Das zugehörige δ-Lacton (Syst. Nr. 2548) entsteht neben d-Gulomethylonsäurelacton aus 5-Keto-l-rhamnonsäure-lacton (Syst. Nr. 4752 L) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Natronlauge in Kohlendioxyd-Atmosphäre (K., *B.* **55**, 2823; VOTOČEK, BENEŠ, *Bl.* [4] **43**, 1335; *C.* **1929** I, 1677; vgl. dazu JACKSON, HUDSON, *Am. Soc.* **52** [1930], 1270). — Das γ-Lacton liefert bei 12—15-stdg. Einw. von Salpetersäure (D: 1,35) bei Zimmertemperatur das Lacton der 5-Keto-l-rhamnonsäure (Syst. Nr. 4752 L) und wenig l-Arabotrioxyglutarsäure (S. 357) (KILIANI, *B.* **55**, 82, 2818). — Kaliumsalz, Natriumsalz und Bariumsalz sind amorph (K., *B.* **55**, 2824). — Brucinsalz $C_6H_{12}O_6 + C_{23}H_{26}O_4N_2 + 7H_2O$. Tafeln. Erweicht bei 70°, schmilzt bei 132° (K., *B.* **55**, 2824). Verwittert allmählich.

3.4-Dimethyl-l-rhamnonsäure $C_8H_{16}O_6 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das δ-Lacton entsteht beim Behandeln von 3.4-Dimethyl-l-rhamnose mit überschüssigem Bromwasser bei 40° und nachfolgenden 1-stdg. Erwärmen auf 60° (HAWORTH, HIRST, MILLER, *Soc.* **1929**, 2477). — $[\alpha]_D^{17}$: —15,9° (Wasser; c = 1). Über die Drehungsänderung in Wasser durch teilweise Umwandlung in das δ-Lacton vgl. H., H., M. Das Gleichgewichtsgemisch in 1%iger wäßriger Lösung enthält bei 21—22° 75% Lacton.

2.3.4-Trimethyl-l-rhamnonsäure $C_9H_{18}O_6 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Lacton (Syst. Nr. 2548) bei der Oxydation von 2.3.4-Trimethyl-l-rhamnose mit Brom (AVERY, HIRST, *Soc.* **1929**, 2467; HAWORTH, HIRST, MILLER, *Soc.* **1929**, 2476). — $[\alpha]_D^{16}$: +14,5° (in Natriumchlorid enthaltender, wäßriger Lösung; c = 1) (A., HI.). Eine im Gleichgewicht befindliche wäßrige Lösung enthält 63% Lacton und 37% Säure (A., HI.). Geschwindigkeit der Umwandlung in das Lacton in wäßr. Lösung: A., HI. — Das Lacton gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 70°, zuletzt bei 95° 2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure (A., HI.).

3.4-Dimethyl-l-rhamnonsäure-amid $C_8H_{17}O_5N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim 15-stdg. Aufbewahren einer Lösung von 3.4-Dimethyl-l-rhamnonsäure-δ-lacton in bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methanol bei Zimmertemperatur (HAWORTH, HIRST, MILLER, *Soc.* **1929**, 2477). — Nadeln (aus Alkohol und Petroläther). F: 152—155°. Löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Spaltet beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung bei 0° Carbamidsäure ab, die als Benzaldehydsemicarbazon oder Hydrazodicarbonamid nachgewiesen wird.

l-Rhamnonsäure-hydrazid $C_6H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem δ-Lacton der l-Rhamnonsäure (Syst. Nr. 2548) beim Kochen mit Hydrazinhydrat (KILIANI, *B.* **55**, 2825). — Nadeln. F: 155—156°. $[\alpha]_D$: +15,2° (Wasser; c = 7). Leicht löslich in Wasser.

d) ***l-Fuconsäure*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$, in älteren Arbeiten Fuconsäure genannt.

l-Fuconsäure-amid $C_6H_{13}O_5N = CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Fuconsäure beim Sättigen der Lösung in absol. Alkohol mit Ammoniak (CLARK, *J. biol. Chem.* **54**, 72). — Krystalle (aus 85%igem Alkohol). F: 180,5° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: —31,13° (Wasser; c = 2).

e) α.β.γ.δ-***Tetraoxy-n-capronsäure von unbekannter Konfiguration*** $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2H$.

Digitalonsäure $C_7H_{14}O_6 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2H$ (H 480; E I 168). Zur Konstitution vgl. KILIANI, *B.* **55**, 90.

2. ***2.3.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäure-(1), β.γ.δ.ε-Tetraoxy-n-capronsäure, 2-Desoxy-d-gluconsäure, d-Glucodesonsäure*** $C_6H_{12}O_6$ = $HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(OH)(H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung von 2-Desoxy-d-glucose mit Brom bei Zimmertemperatur; die Reinigung erfolgt über das Bariumsalz (BERGMANN, SCHOTTE, LESCHINSKY, *B.* **56**, 1057). — F: 146—147° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{17}$: +4,30° (Anfangswert) → +10,85° (Endwert nach 24 Stdn.; Wasser; c = 6). — Beim Trocknen im Hochvakuum bei 100° entsteht das Lacton. — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, etwas leichter in warmem Eisessig, besser in 50%iger Essigsäure. $[\alpha]_D^{19}$: +13,4° (Wasser; c = 9).

3. ***2.3.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäure-(2), Glucosaccharinsäure, „Saccharinsäure"*** $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (H 478; E I 168). Über die Bildung des Lactons aus Saccharose und Isolierung aus der Rohrzuckermelasse vgl. VNUK, *Z. Zuckerind. Čsl.* **51**, 461, 471; *C.* **1927** II, 987. — Über das Drehungsvermögen der freien Säure vgl. V., *Z. Zuckerind. Čsl.* **51**, 475. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 20°: V., *Z. Zuckerind. Čsl.* **51**, 465. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 20° (?): $2,8\times10^{-4}$ (V., *Z. Zuckerind. Čsl.* **51**, 468). Acidität von Saccharinsäure in wäßr. Lösung: V., *Z. Zuckerind. Čsl.* **51**, 468. — Das Calciumsalz liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2) und rotem Phosphor Methylpropylessigsäure (O. TH. SCHMIDT, *A.* **476**, 269). Saccharinsäure wird von alkal. Kaliumquecksilberjodid-Lösung bei 100° nur wenig angegriffen (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1687).

H 478, Z. 5 v. u. statt „Jodkalium-Lösung" lies „Jod-Jodkalium-Lösung".

$KC_6H_{11}O_6$. Löslichkeit bei 20° (g in 100 cm³) in Wasser 52,2, in 96%igem Alkohol 0,082, in 50%igem Alkohol 8,41, in Methanol 0,284, in Äther 0,004, in Aceton 0,014, in Essigester 0,016, in Benzol 0,00; bei 0° lösen sich 49,78 g in 100 cm³ Wasser; in siedendem Wasser ist die Löslichkeit fast unbegrenzt (VNUK, *Z. Zuckerind. Čsl.* **51** [1926/27], 469). Dichte wäßr. Lösungen bei 20°: V. $[\alpha]_D^{20}$: —6,0° (Wasser; p = 2). Brechungsindex, Leitfähigkeit und Acidität der wäßr. Lösung: V. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. Schmilzt unscharf bei 130° (V.). 10 Tle. lösen sich in 1 Tl. Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —5,7° (Wasser; c = 1,5). Brechungsindex der wäßr. Lösung: V. — $Ba(C_6H_{11}O_6)_2$. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (V.). $[\alpha]_D^{20}$: —6,2° (Wasser; c = 1,4). — $La(C_6H_{11}O_6)_3$. Krystalle. Enthält wechselnde Mengen Wasser (V.). Schmilzt unscharf bei 150°. In 100 cm³ Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur 2,4 g. $[\alpha]_D^{20}$: —4,1° (Wasser; c = 0,7). — Komplexes Wismutsalz. Amorph. Löslich in Alkalilaugen, ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren zersetzt (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3; *C.* **1927** II, 1729). Wirkung auf Mäusespirochäten: B., Mitarb.

4. ***1.2.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäure-(2), Maltosaccharinsäure, d-Isosaccharinsäure*** $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH)(OH)\cdot CO_2H$ (H 479; E I 168). *B.* Aus Cellobiose beim Schütteln mit Kalkwasser (HINTIKKA, *C.* **1923** I, 296). Zur Bildung aus Zellstoff durch Einw. von Erdalkalihydroxyden vgl. SCHWALBE, BECKER, *J. pr.* [2] **100**, 25. — Das Calciumsalz gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2) und rotem Phosphor Methylpropylessigsäure (O. TH. SCHMIDT, *A.* **476**, 269).

Isosaccharinsäure-hydrazid $C_6H_{14}O_5N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot OH)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem krystallisierten Lacton der Isosaccharinsäure durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (VAN MARLE, *R.* **39**, 557). — Sirup. $[\alpha]_D^{19}$: —11,6° (W.).

3. 1.3.4.5-Tetraoxy-hexan-carbonsäure-(1), Digitoxosecarbonsäure

$C_7H_{14}O_6 = CH_3\cdot C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(H)(OH)\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)\cdot CO_2H$ (H 480). Zur Konstitution vgl. KILIANI, *B.* **55**, 89; MICHEEL, *B.* **63** [1930], 347. — Das Phenylhydrazid schmilzt bei 145—148°.

[GAEDE]

4. 8.9.11.12-Tetraoxy-heptadecan-carbonsäuren-(1), ϑ.ι.λ.μ-Tetraoxy-stearinsäuren, Sativinsäuren

$C_{18}H_{36}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 481; E I 169). Die sterischen Verhältnisse sind nicht geklärt; die Einheitlichkeit verschiedener Präparate ist unsicher (vgl. z. B. KASS, BURR,

Am. Soc. **61** [1939], 1065). Der Befund von NICOLET, COX (*Am. Soc.* **44**, 146), daß bei der Oxydation von Linolsäure mit alkal. Permanganat-Lösung gleichzeitig 2 stereoisomere Sativinsäuren erhalten werden, wurde späterhin mehrfach bestätigt (BIROSEL, *Univ. Philippines Sci. Bl.* **2** [1932], 106, 114; *Am. Soc.* **59** [1937], 690; GREEN, HILDITCH, *Biochem. J.* **29** [1935], 1554; RIEMENSCHNEIDER, WHEELER, SANDO, *J. biol. Chem.* **127** [1939], 392). Die gewöhnliche Sativinsäure wird von NICOLET, COX (*Am. Soc.* **44**, 150) als β-Sativinsäure bezeichnet. Zur Bezeichnungsweise der γ- und δ-Sativinsäure von NICOLET, COX (*Am. Soc.* **44**, 144) vgl. KASS, BURR, *Am. Soc.* **61** [1939], 1065 Anm. 16.

a) α-Sativinsäure von Nicolet, Cox (vgl. E I 169). *B.* Neben β-Sativinsäure bei der Oxydation von Linolsäure mit kalter alkalischer Permanganat-Lösung (NICOLET, COX, *Am. Soc.* **44**, 150; BIROSEL, *Univ. Philippines Sci. Bl.* **2** [1932], 106, 114; *Am. Soc.* **59** [1937], 691; vgl. WAGNER, *Bio. Z.* **174**, 418). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 163—164° (B.), 162° (W.), 154—157° (GREEN, HILDITCH, *Biochem. J.* **29** [1935], 1553), 156° (KAUFMANN, *Z. ang. Ch.* **42**, 405), 153° (N., C.). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (G., H.). Thermische Analyse der binären Systeme mit β-, γ- und δ-Sativinsäure: N., C. — Wird durch Kochen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat acetyliert, ohne daß eine Änderung der Konfiguration eintritt (N., C., *Am. Soc.* **44**, 152).

b) β-Sativinsäure von Nicolet, Cox, gewöhnliche Sativinsäure (H 481; E I 169). *B.* Neben α-Sativinsäure bei der Oxydation von Linolsäure mit alkal. Permanganat-Lösung (NICOLET, COX, *Am. Soc.* **44**, 150). Zur Darstellung nach diesem Verfahren vgl. HAWORTH, *Soc.* **1929**, 1460; RIEMENSCHNEIDER, WHEELER, SANDO, *J. biol. Chem.* **127** [1939], 396. — Krystalle (aus Essigsäure oder viel Essigester). F: 171—173° (GREEN, HILDITCH, *Biochem. J.* **29** [1935], 1553), 173° (REINGER, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 126; *C.* **1922** III, 127), 171—172° (HA., *Soc.* **1929**, 1460), 170° (N., C.). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Essigester (G., H.); leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in anderen Lösungsmitteln (R.). Thermische Analyse der binären Systeme mit α-, γ- und δ-Sativinsäure: N., C. — Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung entstehen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen an Oxalsäure, Azelainsäure, Korksäure, n-Valeriansäure und n-Capronsäure (HA., *Soc.* **1929**, 1460; vgl. R., *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 127; *C.* **1922** III, 127). Liefert beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure 9.11.12-Trioxy-heptadecen-(7)-carbonsäure-(1) (S. 299) (R.). Erhitzen im Gemisch mit Oxyabietinsäure, Milchsäure und Zinkchlorid zur Herstellung schellackähnlicher Massen: Siemens & Halske, D. R. P. 449275; *C.* **1927** II, 2228; *Frdl.* **15**, 1174.

c) γ-Sativinsäure von Nicolet, Cox. *B.* Neben δ-Sativinsäure bei längerem Kochen von Linolsäure-bis-chlorhydrin oder Linolsäure-bis-bromhydrin (S. 270) mit Kaliumacetat und Acetanhydrid und Verseifen der nicht rein erhaltenen öligen Tetraacetylsativinsäure mit Natronlauge (NICOLET, COX, *Am. Soc.* **44**, 149). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 144,5°. 100 g Wasser lösen bei 100° 0,20 g. Thermische Analyse der binären Systeme mit α-, β- und δ-Sativinsäure: N., C.

d) δ-Sativinsäure von Nicolet, Cox. *B.* Siehe bei γ-Sativinsäure. — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 135° (NICOLET, COX, *Am. Soc.* **44**, 149). 100 g Wasser lösen bei 100° 0,39 g. Thermische Analyse der binären Systeme mit α-, β- und γ-Sativinsäure: N., C.

Weitere Sativinsäuren vom Schmelzpunkt 95° und 148° entstehen nach BÖESEKEN, SMIT, GASTER (*Pr. Akad. Amsterdam* **32**, 378; *C.* **1929** II, 716; vgl. SM., *R.* **49** [1930], 679) bei der Hydrolyse von ϑ.ι.λ.μ-Dioxido-stearinsäure (Syst. Nr. 2847) mit 0,1 n-Schwefelsäure bei 80° bzw. mit 80%iger Schwefelsäure bei 0°; GREEN, HILDITCH (*Biochem. J.* **29** [1935], 1558) konnten dagegen diese Angaben nicht bestätigen.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. 1.2-Dioxy-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α.α'-Dioxy-bernsteinsäure, Weinsäure $C_4H_6O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

a) ***d(+)-Weinsäure, gewöhnliche Weinsäure*** $C_4H_6O_6 = HO_2C\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$

(H 481; E I 169). Zur Konfiguration vgl. LOWRY, BURGESS, *Soc.* **123**, 2118; CLOUGH, *Soc.* **127**, 2808; WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1714; K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 665, 669.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Eine Zusammenstellung über das Vorkommen in Pflanzen s. bei C. WEHMER, W. THIES, M. HADDERS in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, 2. Bd., 1. Tl. [Wien 1932], S. 531; Literaturhinweise hierzu s. C. WEHMER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1. Bd. [Jena 1929]; 2. Bd. [Jena 1931]. Eine Zusammenstellung über den Weinsäure-Gehalt von Obst s. bei A. BEYTHIEN in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, 5. Bd. [Berlin 1938], S. 529. Kritik älterer Angaben über das Vorkommen in Pflanzen: FRANZEN, HELWERT, *Bio. Z.* **136**, 291. Über das Vorkommen in Aprikosen, Sauren Kirschen und Mispelfrüchten während der Reifung vgl. TRAETTA-MOSCA, PAPOCCHIA, GALIMBERTI, *Ann. Chim. applic.* **13**, 339; *C.* **1924** I, 2375. Zum Vorkommen in unreifen Zuckerrüben (v. LIPPMANN, *B.* **24** [1891], 3299) vgl. FR., HE., *Bio. Z.* **136**, 292, 304. Im Fruchtfleisch von Berberis integerrima (KLEIN, WERNER, *H.* **143**, 151). Kommt in der roten Johannisbeere (Ribes rubrum) nicht oder nur in Spuren vor (FR., SCHUHMACHER, *H.* **115**, 32). In den Beeren von Pirus aucuparia (Vogelbeere) wahrscheinlich je nach Varietät und Reifezustand in verschiedenen Mengen (v. LIPPMANN, *B.* **55**, 3040; vgl. FR., OSTERTAG, *H.* **119**, 157; FR., HE., *Bio. Z.* **136**, 292, 305). In den Früchten von Tamarindus indica (FR., KAISER, *H.* **129**, 83; vgl. FR., HE., *Bio. Z.* **136**, 292). Zum Vorkommen in der Fruchthülle der Frucht des Kirondrobaums (Perriera madagascarensis, Simarubaceae) vgl. VOLMAR, SAMDAHL, *J. Pharm. Chim.* [8] **6**, 299; *C.* **1928** I, 1295. Im Saft des Zuckerahorns (Acer saccharinum Wangh.) (vgl. FR., HE., *Bio. Z.* **136**, 292); in Spuren in dem beim Eindampfen des Saftes sich abscheidenden „Sand" (NELSON, *Am. Soc.* **50**, 2030); fehlt im Ahornsirup (NE., *Am. Soc.* **50**, 2008). In den Blättern des Weinstocks (KL., WE., *H.* **143**, 151). Weinsäuregehalt in Concordtrauben: NE., *Am. Soc.* **47**, 1179; von Mosten und Weinen aus durch Sonnenbestrahlung geschädigten Trauben: HUGUES, PUJO, *Ann. Falsificat.* **19**, 41; *C.* **1926** I, 2630. Zum Vorkommen sehr geringer Mengen im balsamischen Essig von Modena vgl. PARISI, *Ann. Chim. applic.* **18**, 405; *C.* **1928** II, 2603. In dem beim Anschneiden von Weinstöcken austretenden Saft (WORMALL, *Biochem. J.* **18**, 1194, 1195). In der Frucht von Solanum lycopersicum (Tomate) (KL., WE., *H.* **143**, 152; vgl. jedoch BORNTRÄGER, *Z. Unters. Lebensm.* **55**, 112, 143; *C.* **1928** I, 3123). Über Vorkommen im Kraut von Sonchus arvensis L. vgl. STERN, ZELLNER, *M.* **46**, 463.

B. Zur Bildung von d-Weinsäure bei der Spaltung von dl-Weinsäure in die optischaktiven Komponenten s. bei dieser (S. 335). Wie beim sauren dl-weinsauren Kalium (MCKENZIE, *Soc.* **107** [1915], 440) scheidet sich auch beim Umkrystallisieren von saurem dl-weinsaurem Natrium, Rubidium oder Caesium aus einer wäßr. Lösung von l-Äpfelsäure ein Gemisch von saurem d-weinsaurem und saurem dl-weinsaurem Alkali aus (MCK., WALKER, *Soc.* **121**, 353). Weinsäure bildet sich neben wenig Mesoweinsäure bei längerem Kochen von linksdrehender β-Chlor-äpfelsäure I mit Wasser (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2514, 2519). Aus d(+)-Dinitroweinsäure beim längeren Aufbewahren mit Wasser, starker Salpetersäure, Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (LACHMAN, *Am. Soc.* **43**, 578). Zur Bildung bei der Oxydation von d-Zuckersäure mit Permanganat in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, CROSSLEY, *B.* **27** [1894], 394) vgl. BEHREND, GREINERT, *A.* **429**, 159. Neben Mesoweinsäure durch längeres Kochen von linksdrehender trans-Äthylenoxyd-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure mit Wasser oder Kalilauge (KUHN, ZELL, *B.* **59**, 2518). Zur Bildung durch Azotobacter chroococcum vgl. RANGANATHAN, NORRIS, *J. indian Inst. Sci.* [A] **10**, 86; *C.* **1928** I, 2266. — *Darst.* Aus d-Zuckersäure durch elektrolytische Oxydation an einer Platinanode in verd. Schwefelsäure (Diamalt A.G., D. R. P. 389624; *C.* **1924** I, 1712; *Frdl.* **14**, 298) oder mit Wasserstoffperoxyd (Diamalt A.G., D. R. P. 415685; *C.* **1925** II, 1799; *Frdl.* **15**, 147). Aus d-Glucose bei Einw. von Wasserstoffperoxyd und Peroxydase (Diamalt A.G., D. R. P. 426864, 427415; *C.* **1926** II, 942; *Frdl.* **15**, 148, 149). Darstellung aus den bei der Weingewinnung anfallenden Abfallprodukten (Rohweinstein, Weinhefe, weinsaurer Kalk): VOSS, *Ch. Z.* **45**, 309, 335, 360, 411; *C.* **1921** IV, 123; W. KLAPPROTH in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., 10. Bd. [Berlin-Wien 1932], S. 472; über die Vermeidung der Bildung von inakt. Weinsäuren hierbei vgl. HECKELE, *Ch. Z.* **52**, 405; *C.* **1928** II, 235. — Gewinnung von Weinsäure durch Umsetzung von neutralem Calciumtartrat mit Phosphorsäure: Chem. Fabr. Budenheim, D. R. P. 376698, 378892; *C.* **1924** I, 963; *Frdl.* **14**, 297.

Physikalische Eigenschaften.

Weinsäure krystallisiert aus wäßr. Lösungen unterhalb 5° in rhombischen Krystallen der Zusammensetzung $C_4H_6O_6 + H_2O$ (AMADORI, *R. A. L.* [5] **33** I, 507; LONGCHAMBON, *C. r.* **182**, 474). Die wasserhaltige Säure wird oberhalb 5° trübe und ergibt Krystalle der wasserfreien Form (AM., *R. A. L.* [5] **33** I, 508; vgl. Lo.). Zur Hygroskopizität der wasserfreien Form vgl. WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **45**, 1007. Krystallographisches der wasserfreien Form: HRYNAKOWSKI, *Roczniki Chem.* **4**, 312; *C.* **1926** II, 2871; der wasserhaltigen Form: AM.; Lo. Härte der Krystalle der wasserfreien Säure: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 489; *Ph. Ch.* **102**, 329. Kompressibilität der Krystalle bei 30° und 75° unter einem Druck von

12000 kg/cm²: BRIDGMAN, *Pr. am. Arts Sci.* **64** [1928/1929], 69. D (wasserhaltig): 1,582 (LO.). Röntgenogramm der wasserfreien Weinsäure: BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* **99**, 264; ASTBURY, *Pr. roy. Soc.* [A] **102**, 506; *C.* **1924** I, 162; BRAGG, *Soc.* **121**, 2784; BARKER, *Nature* **111**, 632; *C.* **1924** I, 532; SHEARER, AST., *Nature* **111**, 741; *C.* **1924** I, 533; REIS, SCHNEIDER, *Z. Kr.* **69**, 62; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913—1928], 669. Spezifische Wärme zwischen 0° und 100°: 0,3078 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 205). Verbrennungswärme der wasserfreien Säure bei konstantem Volumen: 276 kcal/Mol (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 985, 989; vgl. V., C., HARTMAN, *R.* **44**, 208). — Die Krystalle des Monohydrats sind linksdrehend (LONGCHAMBON, *C. r.* **182**, 474). Rotationsdispersion von Krystallen der wasserfreien Weinsäure: LO., *C. r.* **178**, 951. Zeigt beim Erhitzen bis fast zum Schmelzpunkt, Abkühlen auf Zimmertemperatur und nachfolgender Bestrahlung mit Kohlenbogenlicht ein grünlichblaues Nachleuchten von kurzer Dauer (BATSCHA, *B.* **58**, 190). — Elektrische Aufladung des Staubes beim Abreißen von einer Platte durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom: ISRAEL, *Z. tech. Phys.* **9**, 292; *C.* **1928** II, 1753.

Physikalische Eigenschaften von Weinsäure-Gemischen.

Ultramikroskopische Beobachtung der Auflösung in Wasser: TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* [A] **138**, 91. 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 0° 53,5 g, bei 25° 59,6 g und bei 50° 66,1 g Weinsäure (BURGESS, HUNTER, *Soc.* **1929**, 2849). 100 g Wasser lösen bei 25° 137,5 g (GREGG-WILSON, WRIGHT, *Soc.* **1928**, 3112), 147,7 g Weinsäure (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1769). 100 g Alkohol lösen bei 25° 27,6 g Weinsäure (G.-W., WR.). Löslichkeit in verd. Alkohol verschiedener Konzentration bei 25°: G.-W., WR.; in 93,8% Alkohol bei verschiedenen Temperaturen: FI., CA. Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen im ternären System Weinsäure, Borsäure und Wasser bei 0°, 25° und 50°: BURGESS, HUNTER, *Soc.* **1929**, 2848; im ternären System Weinsäure, Mesoweinsäure und Wasser bei 13,5°: LANDRIEU, *Bl.* [4] **31**, 670. Kritische Mischungstemperaturen von Phenol mit wäßr. Weinsäure-Natronlauge-Lösungen: DUBRISAY, *A. ch.* [9] **17**, 240. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 23,5°: SCHILOW, LEPIN, *Ph. Ch.* **101**, 363, 373; bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 624. Verteilung zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 733. Lösungsvermögen wäßr. Weinsäure-Lösungen für Wismutoxyd und Wismutnitrat: H. MÜLLER, KÜRTHY, *Bio. Z.* **147**, 389; für Casein: v. EULER, BUCHT, *Z. anorg. Ch.* **126**, 270. Koagulierende Wirkung von Weinsäure auf alkal. Lösungen von Casein und Edestin: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* **38**, 239; *C.* **1926** I, 3307. Ausflockende Wirkung auf verschiedene Sole: OSTWALD, *Koll.-Z.* **40**, 203; *C.* **1927** I, 573. — Kryoskopisches Verhalten in Wasser: DRUCKER, *Ph. Ch.* **96**, 416. Einfluß auf den Erstarrungspunkt von Alkohol-Äthylenbromid- und Alkohol-Benzol-Gemischen: WRIGHT, *Soc.* **127**, 2335. Thermische Analyse des binären Systems mit Traubensäure s. bei dieser (S. 335). Dichte wäßr. Lösungen bei 19,6°, 20,3° und 20,6°: COUNSON, *Arch. Sci. phys. nat.* [5] **5**, 367; *C.* **1924** I, 399; bei 20°: KING, WAMPLER, *Am. Soc.* **44**, 1898; bei 20°, 30°, 40° und 60°: HERZ, SCHELIGA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 168; Dichte der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22°: ZAHN, *R.* **45**, 786; Dichte wäßr. Lösungen im Gemisch mit Ammoniumheptamolybdat bei 19,6°, 20,3° und 20,6°: C. Kontraktion beim Lösen in Wasser und in Alkohol bei 20°: RAKSHIT, *Z. El. Ch.* **31**, 100. — Viscosität wäßr. Lösungen bei 20°, 30°, 40° und 60°: HE., SCH., *Z. anorg. Ch.* **169**, 168; Viscosität übersättigter wäßriger Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: TAIMNI, *J. phys. Chem.* **32**, 613; Viscosität in wäßr. Gelatine-Lösungen: KEESER, *Ar. Pth.* **129**, 245; *C.* **1928** II, 2167. Diffusion von Weinsäure durch Kollodiummembranen: COLLANDER, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Nr. 6, S. 13, 18; *C.* **1926** II, 720; Diffusion einer 0,1 n-wäßrigen Lösung in Gelatine auch in Gegenwart von Pepton und Lecithin: TRAUBE, DANNENBERG, *Bio. Z.* **198**, 216. Osmotischer Druck einer Lösung in Aceton bei 25°: MURRAY, *J. phys. Chem.* **33**, 915.

Oberflächenspannung wäßr. Lösungen von Weinsäure bei 20°: KING, WAMPLER, *Am. Soc.* **44**, 1898; der gesättigten wäßrigen Lösung bei 22°: ZAHN, *R.* **45**, 786. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen der Gemische von Weinsäure mit Coniinhydrochlorid, Serumalbumin und Gelatine: KEESER, *Ar. Pth.* **129**, 242; *C.* **1928** II, 2167. Grenzflächenspannung wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration gegen Toluol, Paraffin und Campher-Benzol-Lösungen: PENNYCUICK, *Am. Soc.* **44**, 1134. Adsorption von Weinsäure aus wäßr. Lösung durch verschiedene Kohlesorten: SKUMBURDIS, *Koll.-Z.* **44**, 130; *C.* **1928** I, 1634; an Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1109; an aktive Kohle: SURUN, *C. r.* **182**, 1545; an Tierkohle: TRAUBE, *Verh. dtsch. phys. Ges.* **10** [1908], 901; T., SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 95; SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 71; Ж. **60**, 109. Adsorption an Tierkohle aus alkoh. Lösung: GRIFFIN, RICHARDSON, ROBERTSON, *Soc.* **1928**, 2708; an aktivierte Holzkohle aus Wasser-Alkohol-Gemischen: SCH., PEWSNER, *Ph. Ch.* **118**, 364; Ж. **59**, 164; *C.* **1927** II, 1136. Adsorption aus wäßr. Lösungen durch Kieselsäure: MEHROTRA, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **155**, 299; BARTELL, FU, *J. phys. Chem.* **33**, 680; des Tartrations durch kolloides Eisenoxyd: WEISER, MIDDLETON, *J. phys. Chem.* **24**, 61. Adsorption von Weinsäure aus wäßr. Lösungen an

Filtrierpapier: MOKRUSCHIN, *Koll.-Z.* **37**, 145; *C.* **1926** I, 605; an Wolle: PADDON, *J. phys. Chem.* **33**. 1107. Sorption von Brucin an Weinsäure in Benzol und Toluol: MORÁVEK, *Ark. Kemi* **8**, Nr. 30, S. 5; *C.* **1924** I, 867. Wirkung von Weinsäure auf die Quellung von Casein durch Wasser: ISGARYSCHEW, POMERANZEWA, *Koll.-Z.* **38**, 236; *C.* **1926** I, 3129; von Gelatine: LOEB, *J. gen. Physiol.* **3**, 254; *C.* **1921** I, 371; KEESER, *Ar. Pth.* **129**, 247; *C.* **1928** II, 2167. — Spezifische Wärme einer wäßr. Lösung bei 16°, 18° und 20°: RICHARDS, GUCKER, *Am. Soc.* **47**, 1889.

Brechungsvermögen wäßr. Lösungen bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 667,8 und 435,8 mμ bei 15°: PAGLIARUOLO, *R. A. L.* [6] **4**, 202; zwischen 620 und 436 mμ bei 20°: HULBURT, *Astrophys. J.* **54** [1921], 125. Brechungsvermögen der Gemische von Weinsäure und Ammoniumheptamolybdat in Wasser bei 19,6°, 20,3° und 20,6°: COUNSON, *Arch. Sci. phys. nat.* [5] **5**, 367; *C.* **1924** I, 399. — Triboluminescenz-Spektrum: LONGCHAMBON, *C. r.* **176**, 691. — Extinktion wäßr. Weinsäure-Lösungen zwischen 360 und 220 mμ: DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 270; *C.* **1928** I, 1682. Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen im Ultraviolett: BRUHAT, LEGRIS, *C. r.* **189**, 745; von Gemischen mit Uranylnitrat: GHOSH, MITTER, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 363; *C.* **1928** I, 649; mit Eisen(III)-chlorid: GH., MITRA, *J. indian chem. Soc.* **5**, 199; *C.* **1928** II, 326.

Drehungsvermögen von Weinsäure in Wasser für Licht verschiedener Wellenlängen bei 20°: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 251, 266. Beeinflussung des Drehungsvermögens wäßr. Lösungen durch die Konzentration: VLÈS, VELLINGER, *Bl.* [4] **37**, 845; LONGCHAMBON, *C. r.* **183**, 959; durch die mittels Zusatz von Citronensäure erhöhte Viscosität: P. ACHALME, J. ACHALME, *C. r.* **182**, 1540. Zur Beeinflussung der Drehung wäßr. Lösungen von Weinsäure durch die durch Zusatz wechselnder Mengen Salzsäure bzw. Natronlauge veränderte Wasserstoffionenkonzentration vgl. VL., VE., *C. r.* **180**, 742; *Bl.* [4] **37**, 841; *Arch. Phys. biol.* **5**, 31; *C.* **1927** I, 2039; vgl. jedoch DARMOIS, *Ann. Physique* [10] **10**, 72. Veränderungen des Drehungsvermögens von wäßr. Weinsäure-Lösungen durch zugesetztes Pyridin oder Chinolin: PARISELLE, *C. r.* **183**, 210. Beeinflussung der optischen Drehung von Weinsäure in wäßr. Lösung durch Calciumchlorid: DE MALLEMANN, *C. r.* **171**, 95; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 19; DARMOIS, *Ann. Physique* [10] **10**, 73; durch andere Neutralsalze: DE M., *C. r.* **172**, 151; **173**, 477; *J. Phys. Rad.* [6] **4**, 21; durch Borsäure: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 252, 286, 308; ROSENHEIM, LEYSER, *Z. anorg. Ch.* **119**, 5; DA., *J. Chim. phys.* **23**, 661; BURGESS, HUNTER, *Soc.* **1929**, 2851; LO., *Soc.* **1929**, 2854; durch Borsäure in Gegenwart von Neutralsalzen: RO., LEY., *Z. anorg. Ch.* **119**, 8; DA., *C. r.* **182**, 1212; durch Borax: DA., *J. Chim. phys.* **23**, 660. Einfluß wechselnder Mengen Kalilauge auf die optische Drehung einer salzsauren Weinsäure-Antimon(III)-chlorid-Kaliumchlorid-Lösung: DA., *C. r.* **182**, 1213; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 67; *C.* **1927** II, 43. Drehung wäßr. Lösungen von Weinsäure in Gegenwart von Molybdänsäure und wechselnden Mengen Ammoniak bzw. Natronlauge: DA., *Bl.* [4] **43**, 1225. — Drehung von Weinsäure in Wasser bei Gegenwart von Aceton und Methyläthylketon: PASSERINI, *G.* **55**, 727.

Rotationsdispersion wäßr. Weinsäure-Lösungen bei 15°: PAGLIARULO, *R. A. L.* [6] **4**, 200; bei 19°: LUCAS, *C. r.* **183**, 29; *Ann. Physique* [10] **9**, 401; bei 20°: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 253, 271, 291; BRUHAT, PAUTHENIER, *C. r.* **182**, 1025; *J. Phys. Rad.* [6] **8**, 153; *C.* **1927** II, 1004; im Ultraviolett bei 23°: DESCAMPS, *C. r.* **184**, 1543. Zur Rotationsdispersion wäßr. Lösungen vgl. ferner LONGCHAMBON, *C. r.* **178**, 952; LOW., AU., *C. r.* **178**, 1902; VELLINGER, *C. r.* **183**, 741; **184**, 1010; LONG., *C. r.* **183**, 958; BÜRKI, *Helv.* **11**, 369; BR., LEGRIS, *C. r.* **189**, 905. Beeinflussung der Rotationsdispersion von Weinsäure in wäßr. Lösung durch Calciumchlorid: DE MALLEMANN, *C. r.* **171**, 951; LUCAS, *C. r.* **183**, 29; *Ann. Physique* [10] **9**, 401; LONG., *C. r.* **183**, 960; durch andere Neutralsalze: DE M., *C. r.* **172**, 151; durch Schwefelsäure bei 19°: LU., *Ann. Physique* [10] **9**, 401; durch Borsäure: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 286, 308; *C. r.* **178**, 1904; DARMOIS, *J. Chim. phys.* **23**, 661; LU., *C. r.* **183**, 29; *Ann. Physique* [10] **9**, 402; BURGESS, HUNTER, *Soc.* **1929**, 2842; LOW., *Soc.* **1929**, 2854; durch Borsäure im Ultraviolett: DESCAMPS, *C. r.* **184**, 453, 876; vgl. LOW., *Soc.* **1929**, 2854; durch Borax: DA., *J. Chim. phys.* **23**, 660; durch Arsen(III)-oxyd und Wismut(III)-hydroxyd: LOW., AU., *Phil. Trans.* [A] **222**, 285, 306; durch Wolframsäure: LU., *C. r.* **183**, 29; *Ann. Physique* [10] **9**, 402; durch Natriumwolframat, Molybdänsäure, Natriummolybdat: LU., *Ann. Physique* [10] **9**, 402; oder durch Harnstoff: LU., *C. r.* **183**, 29; *Ann. Physique* [10] **9**, 401. Rotationsdispersion wäßr. Weinsäure-Lösungen während der Neutralisation mit Ammoniak: DA., *J. Chim. phys.* **23**, 649; oder mit Natronlauge: DA., *J. Chim. phys.* **23**, 655; bzw. mit Natronlauge im Ultraviolett: DESCAMPS, *C. r.* **185**, 118. Rotationsdispersion von Alkalitartraten in wäßr. Lösung im Ultraviolett: DE., *C. r.* **185**, 118; BRUHAT, LEGRIS, *C. r.* **189**, 905. — Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol-Benzol-Gemischen: DE MALLEMANN, *C. r.* **171**, 951.

Elektrische Leitfähigkeit von Weinsäure in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1504. Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit in Wasser durch Borsäure: COOPS, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 370; *C.* **1921** III, 617; durch Rohrzucker: KOLTHOFF,

Elektrolytische Dissoziationskonstanten der Weinsäure in wäßriger Lösung.

Temperatur	1. Stufe k_1	2. Stufe k_2	Methode
15°	—	8×10^{-5}	colorimetrisch [6])
16,8°	$11,7\times10^{-4}$ *)	—	potentiometrisch [8])
17,6°	—	$5,92\times10^{-5}$ *)	potentiometrisch [8])
18°	$9,6\times10^{-4}$ *)	$2,8\times10^{-5}$ *)	potentiometrisch [7])
18°	$9,7\times10^{-4}$	$2,8\times10^{-5}$	potentiometrisch [11])
18°	$11,7\times10^{-4}$	$2,9\times10^{-5}$	potentiometrisch [3])
18°	—	$4,1\times10^{-5}$ *)	potentiometrisch [9])
18°	$12,7\times10^{-4}$	$9,65\times10^{-5}$	potentiometrisch [2])
20°	$8,96\times10^{-4}$	$7,46\times10^{-5}$	potentiometrisch [1])
25°	—	$3,26\times10^{-5}$	potentiometrisch [4])
25°	—	$3,94\times10^{-5}$	katalytisch (Zersetzung von Diazoessigester) [5])
25°	—	$5,13\times10^{-5}$ *)	Löslichkeitsmessungen [10])
76°	$9,7\times10^{-4}$	$2,8\times10^{-5}$	katalytisch (Inversion von Saccharose) [11])
76°	—	$2,84\times10^{-5}$	potentiometrisch [4])
76°	$10,1\times10^{-4}$	—	potentiometrisch [11])

*) Diese Werte sind auf Ionenaktivitäten bezogen. — [1]) AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 110. — [2]) BRITTON, *Soc.* **127**, 1899, 1905. — [3]) DRUCKER, *Ph. Ch.* **96**, 416, 417, 423. — [4]) DUBOUX, *J. Chim. phys.* **19**, 184. — [5]) DUBOUX, FROMMELT, *J. Chim. phys.* **24**, 256. — [6]) I. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl. [Berlin 1923], S. 166. — [7]) KOLTHOFF, BOSCH, *R.* **47**, 868, 871. — [8]) KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 495. — [9]) LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **125**, 289, 294. — [10]) LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **155**, 253. — [11]) PAUL, *Ph. Ch.* **110**, 420.

R. **48**, 224. — Elektrolytische Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 der Weinsäure in wäßr. Lösung s. in der obenstehenden Tabelle; zur Dissoziation in wäßr. Lösung vgl. ferner DUBOUX, TSAMADOS, *Helv.* **7**, 864. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten und der zweiten Stufe in Methanol (potentiometrisch ermittelt): EBERT, *B.* **58**, 182. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe in wäßr. Alkohol (bestimmt durch Geschwindigkeit der Zuckerinversion und Katalyse des Diazoessigesters): DUBOUX, TSAMADOS, *Helv.* **7**, 864.

Elektromotorische Kraft von Ketten mit Weinsäure in Wasser bei 18°: DRUCKER, *Ph. Ch.* **96**, 417; *Z. El. Ch.* **26**, 369; in Methanol: EBERT, *B.* **58**, 182. — Wasserstoffionenkonzentration von Weinsäure in wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration: BURGESS, HUNTER, *Soc.* **1929**, 2850. Einfluß der Temperatur auf die Wasserstoffionenkonzentration von verdünnten wäßrigen Lösungen von Weinsäure, saurem Natriumtartrat und äquimolekularen Gemischen von Weinsäure und saurem Natriumtartrat bzw. von saurem und neutralem Natriumtartrat zwischen 10° und 60°: KOLTHOFF, TEKELENBURG, *R.* **46**, 35. Einfluß von Neutralsalzen auf das p_H von verdünnten wäßrigen Lösungen äquimolekularer Gemische aus Weinsäure und saurem Natriumtartrat bzw. aus saurem und neutralem Natriumtartrat: Ko., BOSCH, *R.* **47**, 869. Änderung des p_H von Essigsäure-Natriumacetatpuffer-Lösung sowie von Natriumphosphatpuffer-Lösung durch Zugabe von Natriumtartrat: HAYNES, *Biochem. J.* **15**, 449. Änderung des p_H wäßr. Lösungen der Weinsäure und eines Gemisches von 0,05 m-Weinsäure und 0,05 m-Milchsäure bei der Titration mit Alkalilauge: TÄUFEL, WAGNER, *Fr.* **71**, 8, 10. Leitfähigkeitstitration verd. Lösungen von Weinsäure mit Lauge auch in Gegenwart von Alkohol: Ko., *Z. anorg. Ch.* **111**, 45; von Weinsäure und Borsäure nebeneinander mit verd. Natronlauge: Ko., *Z. anorg. Ch.* **111**, 39. Potentiometrische Titration der Gemische von Weinsäure mit Essigsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Natriummalat und Natriumtartrat in Wasser bei 20°: AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 119, 133, 136, 139. Wasserstoffionenkonzentration wäßr. Lösungen der Gemische mit Borsäure und Molybdänsäure bei 20°: RIMBACH, LEY, *Ph. Ch.* **100**, 399, 403. Wasserstoffionenkonzentration der wäßr. Lösung während der Neutralisation mit Ammoniak auch in Gegenwart von Borsäure: DARMOIS, *J. Chim. phys.* **23**, 661. Potentialdifferenz an der Grenze zwischen wäßrigen und butylalkoholischen Weinsäure-Lösungen: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 379. — Magnetische Rotationsdispersion von wäßr. Weinsäure-Lösungen: HULBURT, *Astrophys. J.* **54**, 123; *C.* **1922** I, 1266.

Katalytische Wirkung der Weinsäure auf die Zersetzung von Nitramid: BRÖNSTED, PEDERSEN, *Ph. Ch.* **108**, 204. Einfluß von Weinsäure auf die Zersetzung von Diazoessigester in verd. Alkohol bei 25°: DUBOUX, TSAMADOS, *Helv.* **7**, 873. Geschwindigkeit der Inversion von Saccharose bei Gegenwart von Weinsäure in Wasser und verd. Alkohol bei 73°: D., T.,

Helv. **7**, 864. Hydrolytische Wirkung auf Stärke: BETTINGER, *Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Dist.* **37**, 130; *C.* **1920** II, 697. Das Natriumsalz hemmt die Autoxydation von Seifen (O. M. SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692).

Chemisches Verhalten.

Im Gegensatz zu den Angaben von DEGENER (*C.* **1897** II, 936) bleibt Weinsäure bei längerem Trocknen bei 100° unverändert (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 986; ENGLER, *Ch. Z.* **51**, 158, 294; *C.* **1927** I, 2226, 3022; VON DER HEIDE, *Ch. Z.* **51**, 294; *C.* **1927** I, 3022). Bei der trocknen Destillation sind geringe Mengen Diacetyl nachweisbar (SCHMALFUSS, BARTHMEYER, *B.* **60**, 1035). Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum von 10—20 mm unter Hinterlassung eines sehr geringen Rückstandes, wobei bei ca. 165° (Badtemperatur) annähernd 1 Mol Wasser abgespalten wird, während danach bis ca. 180° (Badtemperatur) Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Ameisensäure, Essigsäure und Brenztraubensäure gebildet werden (CHATTAWAY, RAY, *Soc.* **119**, 35). Bei der Belichtung einer wäßr. Lösung von Natriumtartrat mit tropischem Sonnenlicht entsteht nach DHAR, SANYAL (*J. phys. Chem.* **29**, 928) Formaldehyd. Die Ultraviolettbestrahlung der wäßr. Lösung ergibt Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff und andere Produkte (VOLMAR, *C. r.* **176**, 742). Die Elektrolyse von Weinsäure und ihren Natriumsalzen verläuft in saurer und alkalischer Lösung je nach der Art des Anodenmetalls und den angewandten Bedingungen verschieden; es werden hierbei Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Äthan, Äthylen, Allylalkohol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Glyoxal, Glykolaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glykolsäure, Tartronsäure, Dioxymaleinsäure, Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Formylessigsäure, Mesoxalaldehydsäure $OHC\cdot CO\cdot CO_2H$, Mesoxalsäure, Dioxyweinsäure und Oxybrenztraubensäure in wechselnden Mengen gebildet (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Heft 9, S. 4, 46, 146, 154; *C.* **1922** III, 864). Bei der Elektrolyse von mit Eisen(II)-sulfat versetzten ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumtartrat mit Diaphragma an einer Eisenkathode entstehen Äpfelsäure und Bernsteinsäure (SONTAG, *Z. El. Ch.* **30**, 343).

Oxydation von Seignettesalz durch Sauerstoff in Gegenwart von Natriumsulfit: JORISSEN, BELINFANTE, *R.* **48**, 723; Oxydation von Natriumtartrat durch Luftsauerstoff in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer: DEY, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **144**, 307; von Eisen(II)-ammoniumsulfat: DHAR, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 1024; *C.* **1922** I, 398. Oxydation von Weinsäure und ihren Natriumsalzen in Gegenwart von Eisen(II)-salz bei Temperaturen zwischen 10° und 40°: WIELAND, FRANKE, *A.* **464**, 117; DRESEL, *Bio. Z.* **192**, 359; Beeinflussung der Reaktion durch Arsen(III)-oxyd: D., *Bio. Z.* **192**, 362; durch Natriumsalze, Kupfer(II)-sulfat, Eisenalaun, Benzochinon, Dioxyweinsäure, Dioxymaleinsäure: W., F., *A.* **464**, 126; und Thioglykolsäure: W., F., *A.* **464**, 205. — Weinsäure zeigt in Eisessig auch bei längerer Einw. von Ozon keine Änderung der optischen Drehung (KUHN, REBEL, *B.* **60**, 1566). — Beim Erhitzen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Kupfer-, Eisen- oder einigen anderen Metallsalzen wird Weinsäure vollständig zerstört; sie kann so aus zu analysierenden Lösungen entfernt werden (MEIGEN, SCHNERB, *Z. ang. Ch.* **37**, 208). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung bei 102—147°: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 560; *C.* **1927** I, 1902; durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von geringen Mengen Kupfersalzen in schwach saurer Lösung bei 60°: BATTIE, SMEDLEY-MACLEAN, *Biochem. J.* **23**, 598; in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-sulfat und Eisen(III)-chlorid bei 25°: WALTON, GRAHAM, *Am. Soc.* **50**, 1646; in Gegenwart von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen bei 0°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 25. — Weinsäure spaltet beim Behandeln mit Äthylhydroperoxyd-Lösung bei Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat Kohlendioxyd ab (v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **149**, 189).

Geschwindigkeit der Oxydation von Weinsäure mit Bromwasser im Dunkeln bei 30°: SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **139**, 180; bei 33.3°: GHOSH, BASU, *J. indian chem. Soc.* **5** [1928], 344. Induktionsperiode und Kinetik der Reaktion mit Brom in wäßr. Lösung bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen und Intensität bei verschiedenen Temperaturen: BUNSEN, ROSCOE, *Phil. Trans.* **147** [1857], 399; GHOSH, MUKHERJEE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 165; *C.* **1926** I, 1368; GH., BASU, *J. indian chem. Soc.* **5**, 344, 361; *C.* **1928** II, 1746; PURAKAYASTHA, *J. indian chem. Soc.* **5**, 723; *C.* **1929** I, 2954. Die durch Belichtung eingeleitete Reaktion von Weinsäure mit Brom verläuft auch nach Verdunkelung noch einige Zeit beschleunigt weiter (GH., MUKHERJEE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 173; *C.* **1926** I, 1368; MUKERJI, DHAR, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 279; *C.* **1926** I, 2777; GH., BA., *J. indian chem. Soc.* **5**, 358; *C.* **1928** II, 1746). Beeinflussung der photochemischen Reaktion von Weinsäure mit Brom durch saures Natriumtartrat oder Bromwasserstoffsäure: GH., BA., *J. indian chem. Soc.* **5**, 352, 356; *C.* **1928** II, 1746. Kinetik der photochemischen Reaktion von Natriumkaliumtartrat mit Brom bei 20°, 25° und 30°: MUKERJI, DHAR, *J. phys. Chem.* **33**, 854; vgl. a. MUKERJI, BHATTACHARJI, DHAR, *J. phys. Chem.* **32**, 1837. Einfluß der Lichtintensität auf die Geschwindigkeit der photochemischen Oxydation von Natriumkaliumtartrat durch Brom in Gegenwart von Natriumacetat bei 30°:

MUKERJI, DHAR, *J. phys. Chem.* **32**, 1317. Beeinflussung der Reaktion von Natriumtartrat mit Jod im Licht durch die Intensität der Bestrahlung: BHATTACHARYA, DHAR, *J. indian chem. Soc.* **6**, 200; *C.* **1929** II, 1263; Veränderungen von Silbertartrat beim Erhitzen mit Jod: WIELAND, FISCHER, *A.* **446**, 73. Weinsäure wird durch Natriumhypojodit-Lösung nicht angegriffen (HATCHER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** [1926] III, 334).

Ammoniakalische Silbernitrat-Lösung oxydiert Weinsäure oder besser Natriumtartrat bei 60—62° zu Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd (MAXTED, *Soc.* **1926**, 2181). Weinsäure wird von alkal. Kaliumquecksilberjodid-Lösung bei 100° nicht angegriffen (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1687). Geschwindigkeit und Verlauf der Oxydation von Weinsäure mit Cerium(IV)-sulfat zu Ameisensäure und Kohlendioxyd: BENRATH, RULAND, *Z. anorg. Ch.* **114**, 268; BERRY, *Analyst* **54**, 462; *C.* **1929** II, 2080. — Geschwindigkeit der Oxydation von Weinsäure mit Chromsäure bei Temperaturen zwischen 25° und 50° auch in Gegenwart von Mangan(II)-sulfat im Dunkeln: DEY, DHAR, *Z. El. Ch.* **32**, 587; BHATTACHARYA, DH., *Z. anorg. Ch.* **169**, 383; und im Sonnenlicht: BH., DH.; Beeinflussung der Oxydation mit Chromsäure im Licht durch die Intensität der Bestrahlung: BH., DH., *J. indian chem. Soc.* **6**, 201; *C.* **1929** II, 1263. Geschwindigkeit der Oxydation von Weinsäure und Alkalitartraten durch Chromschwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen auch in Gegenwart von arseniger Säure: VANNOY, *J. phys. Chem.* **33**, 1596, 1601. Zum Mechanismus der Oxydation mit Chromschwefelsäure vgl. WAGNER, *Z. anorg. Ch.* **168**, 285. Quantitative Oxydation mit Chromschwefelsäure: FLORENTIN, *Bl.* [4] **31**, 1071; SIMON, *C. r.* **180**, 674; LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 7. — Bei der Oxydation von Weinsäure mit Kaliumpermanganat erhält man in alkal. Lösung 2 Mol Oxalsäure, in saurer Lösung 2 Mol Ameisensäure + 2 Mol Kohlendioxyd (HATCHER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 334; *C.* **1927** II, 1815). Weinsäure gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 1242). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei 28°: SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **139**, 188; in schwefelsaurer Lösung bei 25°: HATCHER, WEST, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 272; *C.* **1928** I, 1929; und bei Siedetemperatur: BOTSTIBER, *Bio. Z.* **174**, 71; vgl. WHITTIER, *Am. Soc.* **45**, 1395. Geschwindigkeit der Oxydation von Natriumtartrat mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei 1° und 22° auch in Gegenwart von Arsen(III)-oxyd: VANNOY, *J. phys. Chem.* **33**, 1614. Geschwindigkeit der Oxydation von Weinsäure mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Mangan(II)-sulfat im Dunkeln zwischen 15° und 25°: DEY, DHAR, *Z. El. Ch.* **32**, 592; im Sonnenlicht bei 16°, 26° und 36°: BHATTACHARYA, DH., *Z. anorg. Ch.* **176**, 379; im Licht unter Variierung der Lichtintensität bei 26°: BH., DH., *Z. anorg. Ch.* **175**, 363.

Bei der Hydrierung einer wäßr. Lösung von Natriumtartrat mit Wasserstoff in Gegenwart von Tonerde und Nickeloxyd bei 245—250° unter 85 Atm. Anfangsdruck entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, neben anderen Produkten (IPATIEW, RASUWAJEW, *B.* **60**, 1975; Ж. **59**, 1085). Erhitzen von Weinsäure mit konz. Schwefelsäure liefert geringe Mengen Acetaldehyd (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Heft 9, S. 43; *C.* **1922** III, 867). Wird von siedendem Thionylchlorid nicht angegriffen (MCMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* **50**, 147). Korrosion von Aluminium, Aluminium-Legierungen und Gußeisen durch 5%ige Weinsäure-Lösung: DORNAUF, *Z. ang. Ch.* **41**, 997. Reaktion mit Arsen(III)-oxyd in Wasser: ENGLUND, *J. pr.* [2] **124**, 204; in Eisessig: E., *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643; mit Arsonoessigsäure in Eisessig: E., *J. pr.* [2] **120**, 183; **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643; und mit Resorcinarsonsäure in Eisessig: E., *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643. Beim Behandeln von Weinsäure mit Aceton in Gegenwart von Zinkchlorid entsteht eine Diacetonverbindung (Syst. Nr. 3012) (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **60**, 489).

Biochemisches Verhalten.

Eine ausführliche Übersicht über physiologisches Verhalten s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 968. — Reduktion von Methylenblau durch Weinsäure in Gegenwart eines Ferments aus Gurkensamen: THUNBERG, *Bio. Z.* **206**, 111; in Gegenwart von Bac. coli unter verschiedenen Bedingungen: QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 525, 530; QU., *Biochem. J.* **20**, 179; QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **21**, 153; **22**, 695; in Gegenwart von ruhendem Bac. prodigiosus, Bac. proteus oder Bac. faecalis alkaligenes: QU., WOO., *Biochem. J.* **19**, 653; in Gegenwart von Muskelbrei verschiedener Tiere: LEHMANN, *Skand. Arch. Physiol.* **42**, 270; *C.* **1923** I, 209; vgl. AHLGREN, *C. r. Soc. Biol.* **87**, 1410; *C.* **1923** I, 783. Einfluß von Natriumtartrat auf Spaltung und Aufbau von Lactacidogen (H **31**, 146) im Froschmuskelbrei: EMBDEN, LEHNARTZ, *H.* **134**, 250.

Weinsäure wird vergoren durch Bac. coli und andere Bakterien der Typhus-Coli-Gruppe (WAGNER, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **90**, 61; *C.* **1920** III, 100; PESCH, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **86**, 100; *C.* **1921** I, 915; QUASTEL, *Biochem. J.* **19**, 643). Zur Vergärung von Ammoniumtartrat

durch Wurzelbacillen von Calendula officinalis vgl. PEROTTI, ZAFFUTO, *R. A. L.* [5] **32** I, 96. Weinsäure wird in Gegenwart von Formiaten durch Bac. coli unter Bildung von Wasserstoff, Kohlendioxyd, Essigsäure, Bernsteinsäure und sehr geringen Mengen Alkohol gespalten (GREY, *Pr. roy. Soc.* [B] **96**, 160; *C.* **1924** I, 2786). Bei der Vergärung von Dikaliumtartrat oder Seignettesalz mit Bac. coli oder Bac. lactis aerogenes bei Gegenwart von Natriumsulfit entsteht auch Acetaldehyd (NAGAI, *Bio. Z.* **141**, 267). Bei der Einw. von Luftbakterien auf Ammoniumtartrat erhielt TERADA (*J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 511, S. 1; *C.* **1927** I, 1845) entgegen den Angaben von KÖNIG (*B.* **14** [1881], 211; **15** [1882], 172) nur geringe Mengen Bernsteinsäure. Weinsäure wird durch Bact. tartarophthorum unter Bildung von Essigsäure und Kohlendioxyd gespalten (MÜLLER-THURGAU, OSTERWALDER, *C.* **1920** II, 90); zur bakteriellen Zersetzung im Wein vgl. M.-TH., O. Einfluß von Weinsäure auf die Tätigkeit der apfelsäurevergärenden Bakterien im Wein: MUTH, *C.* **1923** II, 43. Durch Einw. einer Rhizopus-Spezies auf Weinsäure entstehen Fumarsäure und Alkohol (TAKAHASHI, ASAI, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 86; *C.* **1927** II, 583). Saures Natriumtartrat und Ammoniumtartrat werden durch Aspergillus fumaricus zu Oxalsäure und Kohlendioxyd vergoren (SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 135, 144). Bei der Vergärung von Weinsäure durch Aspergillus niger unter Sauerstoffabschluß entsteht Glucose; bei mangelhafter Sauerstoffzufuhr tritt neben Glucose auch Alkohol auf (KOSTYTSCHEW, *H.* **111**, 240; vgl. D. MÜLLER, *Bio. Z.* **205**, 119). Abbau durch Mucor stolonifer in Gegenwart von Calciumcarbonat: BUTKEWITSCH, FEDOROFF, *Bio. Z.* **207**, 203. Assimilation durch Torulaarten: BERWALD, *Z. Brauw.* **47**, 49; *C.* **1924** II, 2669. Einfluß auf die Keimung der Sporen von Phycomyces nitens in Pepton-Lösung: TITS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 547; *C.* **1927** I, 1326. — Beeinflussung der alkoh. Gärung durch Weinsäure: NEUBERG, CZAPSKI, *Bio. Z.* **67** [1914], 54; SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 101; MAMELI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 562; *C.* **1927** I, 1023; durch Ammoniumtartrat: ZELLER, *Bio. Z.* **175**, 142. Natriumtartrat oder Ammoniumtartrat wird beim Schütteln mit einer wäßr. Suspension von Preßhefe im Sauerstoffstrom nicht angegriffen (LUNDIN, *Bio. Z.* **142**, 471). Wirkung von Weinsäure auf den Sauerstoffverbrauch von Planarien: HYMAN, *Biol. Bl.* **49**, 288; *C.* **1926** II, 606.

Zusammenfassende Angaben über den Einfluß von Weinsäure und Tartraten auf das Wachstum von Bakterien und Hefen und Übersicht über physiologische und toxische Wirkung auf Tiere und Menschen s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 970. Ausscheidung von Weinsäure im Harn nach verschiedenartiger Zuführung von Natriumtartrat: SIMPSON, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 459; *C.* **1925** II, 2002. Wirkung von Natriumtartrat im tierischen Organismus, besonders auf die Niere: ROSE, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **24**, 130; *C.* **1924** II, 2410. Atmungssteigernde Wirkung von Natriumtartrat auf Gewebezellen: ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* **191**, 264; *C.* **1922** I, 424. Wirkung auf die Keratinsubstanzen der menschlichen Haut: MENSCHEL, *Ar. Pth.* **110**, 5, 34; *C.* **1926** II, 50. — Stärke des sauren Geschmacks und p_H der Lösung: PAUL, *Z. El. Ch.* **28**, 441; *Umschau* **26**, 611; *C.* **1922** IV, 1160; TAYLOR, *J. gen. Physiol.* **11**, 209; *C.* **1928** I, 2409. Bactericide Wirkung auf Bac. pyocyaneus: AUBEL, *C. r.* **170**, 972. Einfluß des neutralen Kaliumsalzes auf die Pflanzenatmung: KLEIN, PIRSCHLE, *Bio. Z.* **176**, 26. Hemmende Wirkung von Weinsäure auf die Keimung von Gräsern und Klee: L. MÜLLER, *Fortsch. Landw.* **1**, 55; *C.* **1926** I, 1698. Zur chemotaktischen Wirkung gegenüber den Larven des Schiffbohrwurms (Teredo norvegica) vgl. HARINGTON, *Biochem. J.* **15**, 738. Giftwirkung von Ammoniumtartrat auf Ratten: UNDERHILL, KAPSINOW, *J. biol. Chem.* **54**, 455.

Verwendung.

Therapeutische Verwendung: G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG in HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 242. Technische Verwendung: W. KLAPPROTH in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., 10. Bd. [Berlin-Wien 1932], S. 479. Verwendung von Weinsäure oder Weinstein in Backpulvern: F., A., Z. in HAGERS Handbuch, 1. Bd., S. 248.

Analytisches.

Literatur: BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., 1. Bd. [Berlin 1931], S. 136, 156, 425; 5. Bd. [Berlin 1934], S. 237, 348, 377—392, 397; Ergänzungswerk zur 8. Aufl. von J. D'ANS, 1. Bd. [Berlin 1939], S. 26; 3. Bd. [Berlin 1940], S. 48, 78, 79. — J. SCHMIDT in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, 2. Bd., 1. Tl. [Wien 1932], S. 447—454, 470, 472, 473. — A. BÖMER, O. WINDHAUSEN in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, 2. Bd., 2. Tl. [Berlin 1935], S. 1109—1115, 1151, 1161, 1164. — KRUG in J. KÖNIG, Die Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., 2. Bd. [Berlin 1926], S. 199, 288.

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 593; vgl. a. COLLINS, FARR, ROSIN, SPENCER, WICHERS, *Ind. Eng. Chem.*

20, 980; C. **1928** II, 2490; SCHÜTZ, *Pharm. Ztg.* **74**, 1127; C. **1929** II, 2232. Nachweis von Kupfer und Blei in Weinsäure: FRERICHS, *Apoth.-Ztg.* **43**, 513; C. **1928** I, 2850. Prüfung auf Citronensäure: PARRI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 537; C. **1925** I, 994.

Zusammenstellung von Reaktionen für den *Nachweis* von Weinsäure (allein und in Gegenwart anderer Säuren): ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* **1927**, 295, 305. Entfärbt (ebenso wie andere Oxysäuren) Phosphormolybdänsäure (MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 214). Zum Auftreten einer Violettfärbung beim Erwärmen mit Pyrogallol und konz. Schwefelsäure (H 490) vgl. EKKERT, *P. C. H.* **66**, 765; C. **1926** II, 1555. Farbreaktionen mit Phenolen in konz. Schwefelsäure: BRAUER, *Ch. Z.* **44**, 494; C. **1920** IV, 336; WARE, *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* **2**, 250; C. **1929** II, 2702. Gibt mit einer verdünnten, wäßrigen, ammoniakalischen Phthalaldehyd-Lösung in der Kälte eine grünlichblaue Färbung, beim Kochen einen Niederschlag (SEEKLES, *R.* **43**, 94). Farbreaktion mit Carbazol und Schwefelsäure: DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 79. Zum Nachweis von Weinsäure als Calciumtartrat vgl. FERNANDES, GATTI, *G.* **53**, 109. Mikrochemischer Nachweis durch die Krystallform des sauren Kaliumtartrats, des sauren Silbertartrats und des Calciumtartrats: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 339. Mikro- und histochemischer Nachweis im Pflanzengewebe durch Sublimation unter vermindertem Druck: KLEIN, WERNER, *H.* **143**, 147. Mikrochemischer Nachweis in Pflanzen mit Hilfe von konz. Schwefelsäure und Resorcin: SCHMALFUSS, KEITEL, *H.* **138**, 160. Nachweis in Backpulvern: LERRIGO, *Analyst* **51**, 180; C. **1926** I, 3512; in Marmeladen: A. BEYTHIEN in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, 5. Bd. [Berlin 1938], S. 606. — Nachweis neben Ameisensäure und Oxalsäure durch die Farbreaktion mit Resorcin und konz. Schwefelsäure: KRAUSS, TAMPKE, *Ch. Z.* **45**, 521; C. **1921** IV, 319. Zur Unterscheidung von Citronensäure dient, daß Weinsäure mit blauer, Citronensäure mit gelber Flamme verbrennt (STEVENS, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 155; C. **1924** I, 1697). Unterscheidung von Citronensäure durch Einw. von Alkalimetavanadat oder Alkalipyrovanadat: ROSSI, *Ann. Chim. applic.* **18**, 366; C. **1928** II, 2386. Ist nachweisbar neben Citronensäure und Oxalsäure als Kupfertartrat (PERIETZEANU, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 49; C. **1928** II, 797); neben Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Essigsäure oder Oxalsäure als Diphenacylester (RATHER, REID, *Am. Soc.* **43**, 631). In wäßr. Weinsäure-Lösungen läßt sich Calciumchlorid polarimetrisch bestimmen (DE MALLEMANN, *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 21 Anm. 12).

Bestimmung durch Leitfähigkeitstitration s. bei physikalischen Eigenschaften von Weinsäure-Gemischen (S. 312) und bei Natriumtartrat (S. 318). — Zur Bestimmung in Materialien der Weinsäure-Industrie nach GOLDENBERG vgl. Chem. Fabr. vorm. GOLDENBERG, GEROMONT & Co., *Fr.* **63**, 111; GLASER, *Fr.* **67**, 279; UHL, *Fr.* **77**, 328. Bei der Fällung des Weinsteins aus Lösungen des neutralen Kaliumsalzes nach GOLDENBERG wird an Stelle von Essigsäure besser Kaliumchlorid enthaltende, wäßrige Ameisensäure verwendet (KLAPPROTH, *Fr.* **61**, 14). Weinsäure verbraucht bei der Titration mit Methylorange 1 Mol, mit Phenolphthalein 2 Mol Kalilauge; Titration mit Kalilauge in Gegenwart von Erdalkalichloriden: SIMON, ZIVY, *C. r.* **175**, 620; **176**, 137; in Gegenwart von Kupfer(II)-, Zink- und Eisen(III)-chlorid: S., *C. r.* **175**, 888. Titration mit Kalilauge und Phenolphthalein als Indikator in Gegenwart von Calciumsalzen der Trichloressigsäure oder Brenztraubensäure: S., Z., *C. r.* **176**, 137. Titrationskurve eines Gemisches aus äquimolaren Mengen Weinsäure und Phosphorsäure in Gegenwart von Calciumchlorid-Lösung mit Kalilauge und Methylorange oder Phenolphthalein als Indikator: S., Z., *C. r.* **176**, 137. Zur Bestimmung der Gesamtweinsäure durch Fällung von Calciumracemat mit l-Ammoniumtartrat und Calciumacetat in essigsaurer Lösung und Titration des Racemats mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung vgl. KLING, LASSIEUR, *A. ch.* [9] **18**, 189; *Ann. Falsificat.* **17**, 162; C. **1924** II, 515; *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **6**, 103; s. a. E I 172; vgl. FRANÇOIS, LORMAND, *J. Pharm. Chim.* [7] **28**, 433; *Ann. Falsificat.* **16**, 602; *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **6**, 33; C. **1924** I, 1068. Ermittlung der Menge des Racemats durch Leitfähigkeitstitration: DUBOUX, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **8**, 260; *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **17**, 136; C. **1926** II, 2643, 3121. Gravimetrische Bestimmung als Calciumtartrat: FR., LO., *J. Pharm. Chim.* [7] **28**, 433; **30**, 276; [8] **1**, 193; *Ann. Falsificat.* **16**, 602; **17**, 468; **18**, 214; *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **6**, 33; C. **1924** I, 1068, 1838; **1925** I, 137, 1232, 2344; II, 864; vgl. jedoch H 491, Zeile 22 v. o. sowie KL., LA., *Ann. Falsificat.* **17** [1924], 163; *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **6** [1924], 104. Einfluß verschiedener Salze auf die Fällung von Weinsäure als Calciumtartrat: STAS, *Pharm. Weekb.* **65**, 107; C. **1928** I, 1984. — Zur titrimetrischen Bestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nach MESTREZAT (C. **1907** II, 185) vgl. MEIGEN, SCHNERB, *Z. ang. Ch.* **37**, 208. Weinsäure läßt sich mit Chromschwefelsäure oxydimetrisch bestimmen; überschüssiges Kaliumdichromat wird jodometrisch titriert (TÄUFEL, WAGNER, *Fr.* **67**, 17; vgl. a. FLORENTIN, *Bl.* [4] **31**, 1070); Anwendung dieser Methode bei Gegenwart von Nitrit: WIKUL, *Fr.* **68**, 45. Man erwärmt Weinsäure mit überschüssiger Kaliumjodat-Lösung und Schwefelsäure und titriert nach Zugabe von Kaliumjodid das freigewordene Jod mit Thiosulfat (STREBINGER, WOLFRAM, *Öst. Chemiker-Ztg.* **26**, 156; C. **1924** I, 366; CUNY, *J. Pharm.*

Chim. [8] **3**, 114; *C.* **1926** II, 2331; PIRONNE, *Riv. ital. Essenze Prof.* **10**, 101; *C.* **1928** II, 2491; vgl. KOLTHOFF, *Fr.* **60**, 456; VAN QUIN, *R.* **47**, 726).

Polarimetrische Bestimmung durch Überführung in neutrales Kaliumtartrat: COPPADORO, *Giorn. Chim. ind. appl.* **2**, 613; *C.* **1921** II, 432; in Brechweinstein: BESSON, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 539; *C.* **1927** II, 2216. — Zur Bestimmung in Wein und anderen Getränken nach HALENKE, MÖSLINGER (*Fr.* **34** [1895], 284) vgl. BERG, J. MÜLLER, *Z. Unters. Lebensm.* **52**, 259; *C.* **1926** II, 3121; vgl. a. MEURICE, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **7**, 161; *C.* **1926** I, 447. Bestimmung in Essig: PRITZKER, JUNGKUNZ, *Mitt. Lebensmitteluniters. Hyg.* **17**, 58; *C.* **1926** II, 297; neben Äpfelsäure in Fruchtsirupen: NELSON, *J. Assoc. agric. Chemists* **9**, 376; *C.* **1927** I, 3152; neben Citronensäure: BERNHAUER, *Öst. Chemiker-Ztg.* **31**, 6; *C.* **1928** I, 1211.

Weinsäuremethode zur Bestimmung von Kalium: LUTZ, *Fr.* **59**, 158; STRECKER, JUNGCK, *Fr.* **63**, 166, 175; MEURICE, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **7**, 161; **8**, 129; *C.* **1926** I, 447; II, 275; C. HERMANN in BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., 2. Bd., 1. Tl. [Berlin 1932], S. 850. Verwendung von Ammoniumtartrat bei der Bestimmung von Zink als Zinkammoniumphosphat und bei der Trennung des Zinks von Quecksilber und Nickel: ARTMANN, *Fr.* **62**, 17; von Weinsäure bei der Analyse von natürlichen Tantaloniobaten: SCHOELLER, POWELL, *Soc.* **119**, 1930. In Weinsäure-Lösung lassen sich Selen und Tellur mit Hilfe von Hydroxylamin-hydrochlorid trennen (LENHER, KAO, *Am. Soc.* **47**, 2456).

Salze der d-Weinsäure (d-Tartrate).

Über Einheitlichkeit und kolloide Natur der wäßr. Lösungen komplexer Tartrate vgl. BRITTON, *Soc.* **1926**, 296; DUMANSKI, CHALISEW, *Koll.-Z.* **47**, 126, 130; *C.* **1929** I, 1546. Über die Konstitution des Brechweinsteins und verwandter komplexer Tartrate vgl. DARMOIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 64, 72; *C.* **1927** II, 43; weitere Literatur hierüber s. bei Brechweinstein (S. 324) und Wismuttartraten (S. 324). Optisches Verhalten von Mischkrystallen isomorpher Alkalitartrate: BUCKLEY, *Mineral. Mag.* **20**, 159; **21**, 55; *C.* **1924** I, 2530; **1926** II, 2411. Potentiometrische Bestimmung der Beständigkeit von Metalltartraten in saurer, neutraler und alkalischer Lösung: JELLINEK, GORDON, *Ph. Ch.* **112**, 207, 246. Spektrometrische, polarimetrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure mit Metallsalzen in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 826, 842; *C.* **1928** I, 1385, 1386. Hydrosole und Hydrogele von Komplexverbindungen der Weinsäure mit Metallhydroxyden: DUMANSKI, BUNTIN, KNIGA, *Koll.-Z.* **41**, 110; *C.* **1927** I, 2045. Drehungsvermögen neutraler Alkalitartrate in Wasser, auch in Gegenwart von Neutralsalzen: DE MALLEMANN, *C. r.* **173**, 475; DARMOIS, *Ann. Physique* [10] **10**, 81. — Saure Tartrate geben im Gegensatz zu den neutralen Tartraten mit Ammoniummetavanadat eine orangerote Färbung (RÖSSI, *Quím. Ind.* **6**, 114; *C.* **1929** II, 1187).

Ammoniumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 408, 458, 467, 493, 520, 521. — $NH_4C_4H_5O_6$ (H 492; E I 173). Krystallographisches: PORTER, *Z. Kr.* **68**, 536. D_4^{12}: 1,673 (P., *Z. Kr.* **68**, 532). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 342,4 kcal/Mol (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 990, 992; vgl. V., C., HARTMANN, *R.* **44**, 213). Zeigt piezoelektrischen Effekt (GIEBE, SCHEIBE, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317). Dichten und Brechungsindices der wäßr. Lösung bei 18°: DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* **8** [1920], 382.

$(NH_4)_2C_4H_4O_6$ (H 493; E I 173). Über die Geschwindigkeit des Krystallwachstums nach verschiedenen Richtungen vgl. BENTIVOGLIO, *Pr. roy. Soc.* [A] **115**, 83; *C.* **1927** II, 1783. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 469, 487; *Ph. Ch.* **102**, 332. Kompressibilität der Krystalle bei 30° und 75° unter einem Druck von 12000 kg/cm²: BRIDGMAN, *Pr. Am. Arts Sci.* **64** [1928/1929], 68. Rotationsdispersion der Krystalle: LONGCHAMBON, *C. r.* **173**, 91; **175**, 175; *Bl. Soc. franç. Min.* **45**, 242, 248; *C.* **1924** I, 2070. Zeigt piezoelektrischen Effekt (GIEBE, SCHEIBE, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317; v. LAUE, G., SCH., *Z. Kr.* **63**, 314). Ist in wäßr. Ammoniak schwerer löslich als in reinem Wasser (WEITZ, *Z. El. Ch.* **31**, 546). Dichte wäßr. Lösungen bei 18°: DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* **8** [1920], 383, bei 20°: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 300. Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 18°: DE G. Optisches Drehungsvermögen in Wasser: DARMOIS, *C. r.* **188**, 388; *Ann. Physique* [10] **10**, 82. Rotationsdispersion wäßr. Lösungen bei 20°: LO., AU., *Phil. Trans.* [A] **222**, 276, 299; bei 23°: DESCAMPS, *C. r.* **185**, 118. Das Drehungsvermögen in Wasser wird durch Arsen(III)-sulfid vermindert (BHATNAGAR, SHRIVASTAVA, *J. phys. Chem.* **28**, 741). Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen wäßrigen und butylalkoholischen Lösungen: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 379.

Lithiumtartrate (H 493; E I 173). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 20: Lithium [Berlin 1928], S. 233. — $Li_2C_4H_4O_6$ (H 493). Optisches Drehungsvermögen in Wasser, auch in Gegenwart von Lithiumsalzen: DARMOIS, *Ann. Physique* [10] **10**, 82.

Natriumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 850. — $NaC_4H_5O_6+H_2O$ (H 493; E I 173). In gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung schwerer löslich als in reinem Wasser, löslich in gesättigten wäßrigen Lösungen von Calciumchlorid und in geschmolzenem $CaCl_2+6H_2O$ (DE MALLEMANN, *C. r.* **173**, 475). Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für Isoamylalkohol: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* **60**, 1811. Dichten und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 19,5°: DE GARCÍA, *An. Soc. quím. arg.* **8** [1920], 384. Optisches Drehungsvermögen in Wasser, auch in Gegenwart von Natriumchlorid und Calciumchlorid: DE M., *C. r.* **173**, 475; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 25. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°: DRUCKER, *Ph. Ch.* **96**, 421; PAUL, *Ph. Ch.* **110**, 428. Dient in gesättigter wäßriger Lösung als Reagens auf neutrale Kalisalze (G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG in HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 247).

$Na_2C_4H_4O_6+2H_2O$ (H 493; E I 173). Dampfdruck zwischen 9,1° (7,5 mm) und 48,6° (75,6 mm): LOWRY, MORGAN, *Am. Soc.* **46**, 2194. Zeigt piezoelektrischen Effekt (GIEBE, SCHEIBE, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317; v. LAUE, G., SCH., *Z. Kr.* **63**, 314). Ultramikroskopische Beobachtung der Auflösung in Wasser: TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* [A] **138**, 91. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Benzoesäure und Hippursäure bei 25°: LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **155**, 253. Aussalzende Wirkung von Natriumtartrat auf Natriumpalmitat-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: MCBAIN, PITTER, *Soc.* **1926**, 895; auf Gelatine-Sole bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen: BUCHNER, *R.* **46**, 441; von Natriumtartrat + Natriumsulfat auf Agar-Sole: BU., KLEIJN, *Versl. Akad. Amsterdam* **36**, 623; *C.* **1927** II, 2652; Einfluß auf das Quellungsvermögen von Gelatine durch Wasser: BU., *R.* **46**, 443. Dampfdruck der gesättigten wäßrigen Lösungen zwischen 14,4° und 39,6°: LOWRY, MORGAN, *Am. Soc.* **46**, 2194. Dichte wäßr. Lösungen zwischen 10° und 50°: KANTELE, *Comment. phys.-math. Helsingfors* **1** [1922], Nr. 6, S. 3; bei 19°: DE GARCÍA, *An. Soc. quím. arg.* **8** [1920], 384; bei 20°: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 300. Viscosität wäßr. Lösungen zwischen 10° und 50°: KA. Oberflächenspannung wäßr. Lösung bei 18°: DUMANSKI, JAKOWLEW, *Bl.* [4] **43**, 977; Ж. **61**, 157. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kieselsäure: BARTELL, FU, *J. phys. Chem.* **33**, 682; durch verschiedene Aluminiumhydroxyde: DU., JA., *Bl.* [4] **43**, 969, 977; Ж. **61**, 151, 213; *Koll.-Z.* **48**, 151, 155; *C.* **1929** I, 2960; II, 3218; JA., Ж. **60**, 1552, 1553; *C.* **1929** I, 1667. Spezifische Wärme einer wäßr. Lösung bei 16°, 18° und 20°: RICHARDS, GUCKER, *Am. Soc.* **47**, 1889. Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 19°: DE GARCÍA. Absorptionsvermögen in Wasser im Ultraviolett: BRUHAT, LEGRIS, *C. r.* **189**, 745. Optisches Drehungsvermögen in Wasser: DARMOIS, *Ann. Physique* [10] **10**, 82. Beeinflussung des Drehungsvermögens in Wasser durch Natronlauge: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 283, 302; durch Neutralsalze: DA., *C. r.* **184**, 1239, 1438; *Ann. Physique* [10] **10**, 87. Rotationsdispersion in Wasser bei 20°: LO., AU., *Phil. Trans.* [A] **222**, 294; bei 23°: DESCAMPS, *C. r.* **185**, 118; in Wasser im Ultraviolett bei 20°: LO., VERNON, *Pr. roy. Soc.* [A] **119**, 709; *C.* **1928** II, 1361. Leitfähigkeitstitration von Natriumtartrat-Lösungen verschiedener Konzentration mit verd. Salzsäure: KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **111**, 104; mit Silbernitrat: KO., *Fr.* **61**, 237; mit Bariumchlorid: KO., *Fr.* **61**, 445; mit Quecksilber(II)-perchlorat: KO., *Fr.* **61**, 341; mit Bleinitrat: KO., *Fr.* **61**, 376. Potentiometrische Verfolgung der Reaktionen von Natriumtartrat mit Zirkonchlorid, Thoriumchlorid, Aluminiumsulfat, Berylliumsulfat, Chromalaun, Zinksulfat und Lanthannitrat: BRITTON, *Soc.* **1926**, 286. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen wäßrigen und butylalkoholischen Lösungen: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 379. Therapeutische Verwendung: G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG in HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 248. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 312; vgl. COLLINS, Mitarb., *Ind. Eng. Chem. Anal.* **1**, 172; *C.* **1929** II, 2079.

Natriumammoniumtartrat $Na(NH_4)C_4H_4O_6+4H_2O$ (H 493; E I 173). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 493, 521. Röntgenographische Untersuchung: STENSTRÖM, *Ann. Phys.* [4] **57** [1918], 358; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913—1928], 672. Über die Elastizität und Torsion der Krystalle vgl. MANDELL, *Pr. roy. Soc.* [A] **121**, 122, 127; *C.* **1929** I, 2146. Piezoelektrische Eigenschaften: M., *Pr. roy. Soc.* [A] **121**, 136; *C.* **1929** I, 2146. Optisches Verhalten von Mischkrystallen mit Alkalitartraten: BUCKLEY, *Min. Mag.* **20**, 159; **21**, 55, 69, 70; *C.* **1924** I, 2580; **1926** II, 2411.

Kaliumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 957, 1162, 1222. — $KC_4H_5O_6$ (Weinstein) (H 494; E I 173). Darstellung aus Rohweinstein: W. KLAPPROTH in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., 10. Bd. [Berlin-Wien 1932], S. 480; VOSS, *Ch. Z.* **45**, 309, 335, 360, 411; *C.* **1921** IV, 123; RODRIGUEZ, *Quím. Ind.* **6**, 197; *C.* **1929** II, 2828. Zur Darstellung im Laboratorium werden wäßr. Lösungen molekularer Mengen von Weinsäure und neutralem Kaliumtartrat zusammengegossen (PAUL, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 96; *C.* **1924** I, 1897). Krystallographisches: PORTER, *Z. Kr.* **68**, 532. D_4^{15-16}: 1,984 (P.). Röntgenspektrum:

Stelling, *Z. Phys.* **50**, 628; *C.* **1928** II, 1972. Zeigt piezoelektrischen Effekt (Giebe, Scheibe, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317; Elings, Terpstra, *Z. Kr.* **67**, 283). Die in der Literatur verzeichneten Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmung von Weinstein stimmen wenig untereinander überein, weil die Löslichkeit stark von den Versuchsbedingungen abhängt (Klapproth, *Fr.* **61**, 2; Carpenter, Mack, *Am. Soc.* **56** [1934], 311). Niedrigere Werte ergeben sich, wenn ungesättigte Lösungen bei der Bestimmungstemperatur mit einem Überschuß von festem Salz geschüttelt werden, höhere Werte werden beim Auskrystallisieren des überschüssigen Salzes beim Abkühlen heiß gesättigter Lösungen auf die Bestimmungstemperatur erhalten (K.; C., M.). Zur Krystallisation aus übersättigten Lösungen vgl. Fricke, Rohmann, *Z. El. Ch.* **29**, 400; Boussu, *C. r.* **177**, 119; Charitschkow, Ж. **52**, 103. Nach beiden Verfahren bestimmt, sind die Mittelwerte für die Löslichkeit in 100 cm^3 Wasser bei 11° 0,376 g, bei 12,5° 0,384 g und bei 14° 0,422 g Weinstein (K., *Fr.* **61**, 4). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 30°: Paul, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 98; *C.* **1927** I, 1897; bei 14°: Pierrat, *C. r.* **172**, 1042; bei 20°: Moser, Ritschel, *M.* **46**, 14; bei 25°: Weber, *Z. anorg. Ch.* **181**, 392 Anm. Löslichkeit in Gemischen von Wasser und Alkohol verschiedener Konzentration zwischen 0° und 30°: Paul; bei 14°: Pi. Löslichkeit in Wasser bei Gegenwart von Salzsäure bzw. organischen Säuren und ihren Kaliumsalzen: K., *Fr.* **61**, 1. Dichte der gesättigten wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen zwischen 0° und 30°: Paul. Optisches Drehungsvermögen in salzsaurer Lösung: E. Fischer, *B.* **29** [1896], 1382. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung zwischen 0° und 30°: Paul; bei 18°: Drucker, *Ph. Ch.* **96**, 420. p_H-Bestimmung durch Messung der Rohrzucker-Inversion mit wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen: Paul; durch potentiometrische Messungen: Dr., *Ph. Ch.* **96**, 418; *Z. El. Ch.* **26**, 369. p_H der wäßr. Lösung und Stärke des sauren Geschmacks: Paul, *Z. El. Ch.* **28**, 441. Zur diuretischen Wirkung vgl. v. Dehn, *Münch. med. Wschr.* **72**, 687; *C.* **1925** I, 2710. Therapeutische Verwendung: G. Frerichs, G. Arends, H. Zörnig in Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 244. Reinheitsprüfung: E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 242. Colorimetrische Bestimmung von Blei in Weinstein: Andrew, *Analyst* **49**, 129; *C.* **1924** I, 2723. Analytisches s. auch bei Weinsäure, S. 315ff.

$K_2C_4H_4O_6 + 0,5H_2O$ (H 494; E I 173). Geschwindigkeit des Krystallwachstums nach verschiedenen Richtungen: Bentivoglio, *Pr. roy. Soc.* [A] **115**, 82; *C.* **1927** II, 1783. Röntgenspektrum: Stelling, *Z. Phys.* **50**, 628; *C.* **1928** II, 1972. Dampfdruck zwischen 14,2° (10,1 mm) und 40,0° (39,9 mm): Lowry, Morgan, *Am. Soc.* **46**, 2194. Zeigt starken piezoelektrischen Effekt (Giebe, Scheibe, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317; v. Laue, G., Schei., *Z. Kr.* **63**, 314; Hettich, Schleede, *Z. Phys.* **50**, 251; *C.* **1929** I, 1893). Einw. auf die Koagulation von Kupferferrocyanid-Sol durch Natriumchlorid oder Kaliumchlorid: Sen, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 82; *C.* **1926** II, 2147. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: Fricke, Schützdeller, *Z. anorg. Ch.* **136**, 299. Verdampfungsgeschwindigkeit wäßr. Lösungen: Weiser, Porter, *J. phys. Chem.* **24**, 336. Dampfdruck der gesättigten wäßrigen Lösungen zwischen 15,5° und 40,2°: Lo., Mo., *Am. Soc.* **46**, 2195. Dichte wäßr. Lösungen zwischen 10° und 50°: Kantele, *Comment. phys.-math. Helsingfors* **1** [1922], Nr. 6, S. 3; bei 18°: de García, *An. Soc. quim. arg.* **8** [1920] 386; bei 20°: Lowry, Austin, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 300; bei 25°: Fr., Sch., *Z. anorg. Ch.* **136**, 303; bei 18° und 25°, auch in Gegenwart von Kaliumcarbonat: Wasastjerna, *Acta Soc. Sci. fenn.* **50**, Nr. 2, S. 54, XXVIII; *C.* **1921** III, 758. Viscosität wäßr. Lösungen zwischen 10° und 50°: Ka.; bei 25°: Fr., Sch., *Z. anorg. Ch.* **136**, 296. Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 18°: de García; bei 18° und 25° für verschiedene Wellenlängen: Wa., *Acta Soc. Sci. fenn.* **50**, Nr. 2, S. 54, XXIX—XXXII. Absorptionsvermögen in Wasser im Ultraviolett: Bruhat, Legris, *C. r.* **189**, 745. Optisches Drehungsvermögen in Wasser: Darmois, *Ann. Physique* [10] **10**, 82. Beeinflussung des Drehungsvermögens in Wasser durch Kalilauge: Lowry, Austin, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 283, 302; durch Kaliumsalze: Da., *Ann. Physique* [10] **10**, 87. Rotationsdispersion wäßr. Lösungen bei 20°: Lo., Au., *Phil. Trans.* [A] **222**, 276, 296; bei 23°: Descamps, *C. r.* **185**, 118. — Therapeutische Verwendung: G. Frerichs, G. Arends, H. Zörnig in Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 245. — Reinheitsprüfung: Collins, Mitarb., *Ind. Eng. Chem. Anal.* **1**, 172; *C.* **1929** II, 2079.

Kaliumammoniumtartrat $K(NH_4)C_4H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$ (H 494). Literatur: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 516, 521. — Optisches Verhalten von Mischkrystallen mit Alkalitartraten: Buckley, *Min. Mag.* **21**, 68; *C.* **1926** II, 2411; mit Seignettesalz: Bacuvier, *Bl. Soc. franç. Min.* **45**, 82; *C.* **1923** III, 1515. — Therapeutische Verwendung: G. Frerichs, G. Arends, H. Zörnig in Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 246.

Kaliumnatriumtartrat, Seignettesalz (Rochellesalz) $KNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (H 495; E I 173). Literatur: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1938], S. 1164. — Über Verunreinigungen von Handelspräparaten und Reinigung durch Krystallisation vgl. Bruhns, *Zbl. Zuckerind.* **36**, 1452; *C.* **1929** I, 2595.

Über Zugehörigkeit zur rhombisch-pyramidalen Krystall-Klasse vgl. VALASEK, *Phys. Rev.* [2] **20**, 660; *C.* **1923** III, 1630. Änderungen der Zahl und Lage der Krystallflächen während des Krystallwachstums in wenig übersättigter wäßriger Lösung: HEDGES, *Soc.* **1926**, 793. Veränderungen des Wassergehalts der Krystalle s. unten. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 489. Spaltbarkeit der Krystalle: STEINMETZ, *Z. Kr.* **56**, 166. D^0: 1,766 (V., *Phys. Rev.* [2] **20** [1922], 648). Thermische Ausdehnung zwischen —10° und +20°: V., *Phys. Rev.* [2] **20**, 648; *C.* **1923** III, 1630. Kompressibilität bei 30° unter Drucken von 2000—12000 kg/cm²: BRIDGMAN, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **64** [1928/1929], 67. Elastizitätsmodul: MANDELL, *Pr. roy. Soc.* [A] **116**, 633; *C.* **1928** I, 2058; vgl. BR., *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **64**, 68. Temperaturabhängigkeit der Dehnungselastizität zwischen —14° und +35°: M., *Pr. roy. Soc.* [A] **116**, 635; zwischen —23° und +36°: DAVIES, *Nature* **120**, 332; *C.* **1928** I, 15; vgl. HARRISON, *Nature* **120**, 770; *C.* **1928** I, 1151. Torsionsmodul und elastische Parameter: M., *Pr. roy. Soc.* [A] **116**, 630, 634. Wärmeabgabe an die Umgebung zwischen —70° und +53°: VALASEK, *Phys. Rev.* [2] **20**, 641. Brechungsindices bei Zimmertemperatur: BACUVIER, *Bl. Soc. franç. Min.* **45** [1922], 82; *C.* **1923** III, 1515; für verschiedene Wellenlängen bei 21,3°: V., *Phys. Rev.* [2] **20**, 643; *C.* **1923** III, 1630. Zur Absorption im Ultrarot vgl. V., *Phys. Rev.* [2] **19**, 490; **20**, 646, 649. Optisches Verhalten von Mischkrystallen mit Alkalitartraten: BUCKLEY, *Min. Mag.* **21**, 55, 66, 71; *C.* **1926** II, 2411; mit Natriumammoniumtartrat: BU., *Min. Mag.* **20**, 161; *C.* **1924** I, 2580; mit Kaliumammoniumtartrat: BA., *Bl. Soc. franç. Min.* **45**, 82; *C.* **1923** III, 1515. Ramanspektrum der Krystalle: LANGER, KLEIN, *Phys. Rev.* [2] **33**, 1100; *C.* **1929** II, 3213. Dielektrische Eigenschaften wie elektrische Polarisation und Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Feldstärke: VALASEK, *Phys. Rev.* [2] **15** [1920], 537; **17**, 476; **20**, 661; **24**, 563; *C.* **1921** I, 553; **1922** III, 319; **1923** III, 1630; **1925** I, 345; FRAYNE, *Phys. Rev.* [2] **21**, 348; *C.* **1923** III, 1631; von der Frequenz: F.; von der Dauer der Aufladung und Entladung (Ermüdung): V., *Phys. Rev.* [2] **24**, 562; *C.* **1925** I, 345; von der Temperatur: V., *Phys. Rev.* [2] **19**, 488; *C.* **1923** III, 1196; F. Pyroelektrischer Effekt: V., *Phys. Rev.* [2] **19**, 529; **20**, 659; *C.* **1923** III, 1196, 1630. Piezoelektrischer Effekt: J. CURIE, P. CURIE, *C. r.* **91** [1880], 295, 385; V., *Phys. Rev.* [2] **15** [1920], 537; **17**, 422, 475; **19**, 478; **20**, 640; *Sci.* **65**, 235; *C.* **1921** I, 553; **1922** III, 319; **1923** III, 1196, 1630; **1927** I, 2277; ISELY, *Phys. Rev.* [2] **24**, 569; *C.* **1925** I, 345; weitere Literatur, auch über die physikalisch-technischen Verwendungen der piezoelektrischen Eigenschaften von Seignettesalz-Krystallen s. in GMELINS Handbuch, 8. Aufl., Syst. Nr. 22, S. 1198, 1211. Elektrische Leitfähigkeit der Krystalle: VALASEK, *Phys. Rev.* [2] **17**, 423; **19**, 487; **20**, 652; *C.* **1922** III, 319; **1923** III, 1196, 1630. Elektrische Doppelbrechung der Krystalle: V., *Phys. Rev.* [2] **20**, 654; vgl. MANDELL, *Pr. roy. Soc.* [A] **116** [1927], 635; einer Suspension von gepulverten Krystallen in Benzol bzw. Toluol: PROCOPIU, *C. r.* **172**, 1173. — Ultramikroskopische Beobachtung der Auflösung in Wasser: TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* **138**, 91. Einfluß auf die Löslichkeit der Borsäure in Wasser bei 18°: KOLTHOFF, *R.* **45**, 610. Kryoskopisches Verhalten in wäßr. Borsäure-Lösung: Ko. Dampfdruck gesättigter wäßriger Lösungen zwischen 8,3° und 54,3°: LOWRY, MORGAN, *Am. Soc.* **46**, 2194. Dichte und Volumkontraktion wäßr. Lösungen bei 20°: RAKSHIT, *Z. El. Ch.* **31**, 100; LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 300. Änderung der Wasserstoffionenkonzentration der wäßr. Lösung bei der Adsorption an Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1111. Absorption von Farbstoffen durch wachsende Seignettesalz-Krystalle: MILLIGAN, *J. phys. Chem.* **33**, 1369. Schutzwirkung auf Kupfer(II)-oxyd-Sol: BASU, LAKSHMANAN, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 29; *C.* **1927** II, 791. Rotationsdispersion wäßr. Lösungen bei 20°: LO., AU., *Phil. Trans.* [A] **222**, 276, 298. — Die Krystalle können ihr Gewicht je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft innerhalb 3—4 Tagen um mehr als 5% ändern (VALASEK, *Phys. Rev.* [2] **15** [1920], 538). Wasserdampfdruck der Krystalle zwischen 18° und 40°: LOWRY, MORGAN, *Am. Soc.* **46**, 2192. Zur Trocknung und Entwässerung der Krystalle vgl. V., *Phys. Rev.* [2] **19** [1922], 482, 487; WYNN-WILLIAMS, *Phil. Mag.* [6] **49** [1925], 303. Die Krystalle zerspringen leicht bei zu schneller oder ungleichmäßiger Erwärmung (V., *Phys. Rev.* [2] **20** [1922], 641; vgl. W.-W.) und neigen zum Zerfall schon durch die Wärme der Hand (MANDELL, *Pr. roy. Soc.* [A] **116** [1927], 624). Bei etwa 55° liegt auf Grund dilatometrischer Bestimmung ein Übergangspunkt, bei dem Spaltung in die Einzeltartrate erfolgt (DOCTERS VAN LEEUWEN, *Ph. Ch.* **23** [1897], 34, 38; V., *Phys. Rev.* [2] **19**, 487). Getrocknete Krystalle zersetzen sich oberhalb 150°, ohne zu schmelzen, zu einem teerigen Produkt (V., *Phys. Rev.* [2] **19**, 487). Durch schnelle Kathodenstrahlen werden die Krystalle zerstört und entwickeln beim Erwärmen Gasblasen; wäßr. Lösungen nehmen bei Einw. von schnellen Kathodenstrahlen saure Reaktion an (COOLIDGE, MOORE, *J. Franklin Inst.* **202**, 730; *C.* **1927** I, 1658). — Therapeutische Verwendung: G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG in HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 247. — Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 294. Mikroskopischer Nachweis auf Grund des Brechungsindex: KEENAN, *J. am. pharm. Assoc.* **13**, 124; *C.* **1924** I, 1977.

Rubidiumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 24: Rubidium [Berlin 1937], S. 230, 239, 242, 244, 250. — $RbC_4H_5O_6$ (H 495; E I 173). Krystallographisches: PORTER, *Z. Kr.* **68**, 536. D_4^{17}: 2,314 (P.). 1 l der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthält 8,520 g (MOSER, RITSCHEL, *M.* **46**, 14). — $Rb_2C_4H_4O_6$ (H 495, E I 173). Röntgenogramm: REIS, SCHNEIDER, *Z. Kr.* **69**, 65, 73; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913—1928], 671. Optisches Drehungsvermögen der Krystalle: LONGCHAMBON, *C. r.* **175**, 175. — $RbNaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (H 495). Optisches Verhalten der Krystalle: KOZIK, *Bl. Acad. polon.* [A] **1927**, 229; *C.* **1928** I, 1747. D^{16}: 2,025. Rotationsdispersion der wäßr. Lösung: K.

Caesiumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 25: Caesium [Berlin 1938], S. 242. — $CsC_4H_5O_6$ (H 495). Krystallographisches: PORTER, *Z. Kr.* **68**, 538. D_4^{17}: 2,586 (P.). 1 l der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthält 71,13 g Salz (MOSER, RITSCHEL, *M.* **46**, 14). Rotationsdispersion wäßr. Lösungen: DARMOIS, *Ann. Physique* [10] **10**, 83. — $Cs_2C_4H_4O_6$ (H 495). Optisches Drehungsvermögen wäßr. Lösungen: D., *Ann. Physique* [10] **10**, 83.

Kupfertartrate (H 495; E I 173). Spektrometrische, polarimetrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure und Natriumtartrat mit Kupfersulfat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 850; *C.* **1928** I, 1386. Einw. von Kupfersalzen auf Natriumtartrat in alkal. Lösungen verschiedener Konzentration: JELLINEK, GORDON, *Ph. Ch.* **112**, 218, 220. Die Existenz krystallisierter Salze komplexer Kupferweinsäuren ist nach DUMANSKI, CHALISEW (*Koll.-Z.* **47**, 126, 130; *C.* **1929** I, 1546; vgl. BRITTON, *Soc.* **1926**, 294) sehr zweifelhaft. Über die Bildung und Beständigkeit von Kupferalkalitartraten vgl. PACKER, WARK, *Soc.* **119**, 1350, 1354. Über Hydrosole von Komplexverbindungen der Weinsäure mit Kupferhydroxyd vgl. DUMANSKI, BUNTIN, KNIGA, *Koll.-Z.* **41**, 111; *C.* **1927** I, 2045. Absorption der grünen Strahlung des Quecksilberlichts durch Lösungen von Kupfertartrat in verd. Kalilauge: GHEORGHIU, *C. r.* **189**, 1261. Rotationsdispersion einiger Kupferalkalitartrate in Wasser: GABIANO, *C. r.* **184**, 1060; DE MALLEMANN, G., *C. r.* **185**, 350. — $CuC_4H_4O_6 + 3H_2O$ (H 495). Blaue Krystalle (G., *C. r.* **184**, 1060). Löslichkeit in Wasser und in wäßr. Borsäure-Lösung bei 18°: KOLTHOFF, *R.* **45**, 611. Rotationsdispersion in Wasser: G. — $[Cu(NH_3)_4]C_4H_4O_6 + H_2O$ (H 495). *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Ammoniak in eine neutrale Lösung von Kupfertartrat in Ammoniak (PACKER, WARK, *Soc.* **119**, 1352). Bei der Einw. von Ammoniak-Gas auf das Salz $Cu_4(NH_4)_3C_{12}H_9O_{19} + 9H_2O$ (s. u.). Unbeständige Krystalle, die leicht Ammoniak abspalten. Verhalten bei der Elektrolyse: P., W.

$CuNa_2C_4H_2O_6 + 2H_2O$ (H 496). Zur Konstitution vgl. WARK, *Soc.* **125**, 2007. — $CuK_2C_4H_2O_6 + K_4C_4H_2O_6 + 8H_2O$ (H 496). Die wäßr. Lösung zersetzt sich bei Ultraviolettbestrahlung unter Abscheidung von Kupfer(I)-oxyd und Kupfer (VOLMAR, *C. r.* **176**, 1466). — $Cu_2^{II}C_4H_2O_6$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Kupferhydroxyd auf Weinsäure bilden sich blaßblaue Krystalle, denen die Zusammensetzung eines Kupfer(II)-salzes der Kupfer(II)-weinsäure zuzuschreiben ist (JELLINEK, GORDON, *Ph. Ch.* **112**, 218). DUMANSKI, CHALISEW (*Koll.-Z.* **47** [1929], 122) konnten dieses Salz nicht wieder erhalten.

$Cu_3(NH_4)_2C_8H_6O_{13} + 6H_2O = 2Cu(NH_4)C_4H_3O_6 + CuO + 6H_2O$. Zur Konstitution vgl. PACKER, WARK, *Soc.* **119**, 1355; W., *Soc.* **125**, 2008. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Kupfertartrat in wäßr. Ammoniak mit Alkohol unter bestimmten Bedingungen (P., W., *Soc.* **119**, 1352). Krystalle.

$Cu_4(NH_4)_3C_{12}H_9O_{19} + 9H_2O = 3Cu(NH_4)C_4H_3O_6 + CuO + 9H_2O$. Zur Konstitution dieses und der weiteren Salze dieser Reihe vgl. PACKER, WARK, *Soc.* **119**, 1355; W., *Soc.* **125**, 2008. Die Individualität der Salze dieser Reihe ist sehr zweifelhaft (DUMANSKI, CHALISEW, *Koll.-Z.* **47** [1929], 126). *B.* Beim Behandeln einer gesättigten Lösung von Kupfertartrat in Ammoniakwasser mit Alkohol (P., W., *Soc.* **119**, 1351). Hygroskopische blaue Krystalle. Beständig an der Luft (P., W.). Verhalten bei der Elektrolyse: P., W., *Soc.* **119**, 1353. — $Cu_4Na_3C_{12}H_9O_{19} + 11H_2O = 3CuNaC_4H_3O_6 + CuO + 11H_2O$. Die Individualität ist sehr zweifelhaft (DU., CH.). *B.* Beim Behandeln einer gesättigten Lösung von 4 Mol Kupfertartrat in 5 Mol Natronlauge mit Alkohol (P. W., *Soc.* **119**, 1350). Blaue Krystalle. Kupferionen-Konzentration in 0,05 n-Lösung bei 18°: W., *Soc.* **123**, 1839. — $Cu_4K_3C_{12}H_9O_{19} + aq = 3CuKC_4H_3O_6 + CuO + aq$. Diese Formulierung kommt nach PACKER, WARK (*Soc.* **119**, 1348, 1355; W., *Soc.* **125**, 2008) dem H **3**, 496 als $Cu_4K_3C_{12}H_7O_{18} + 5H_2O(?)$ aufgeführten Salz zu. Über die Auffassung als Gemisch s. BRITTON, *Soc.* **1926**, 295. Zur Wirkung der wäßr. Lösung als Puffer vgl. SIMON, *C. r.* **175**, 889. — $Cu_8Ba_3C_{24}H_{18}O_{38} + 27H_2O = 3[Cu_2Ba(C_4H_3O_6)_2] + 2CuO + 27H_2O$. Hellblauer körniger Niederschlag (P., W., *Soc.* **119**, 1351).

Fehlingsche Lösung (H 496; E I 173). Über die Zusammensetzung der in der Fehlingschen Lösung anzunehmenden Kupfer(II)-alkalitartrate s. PACKER, WARK, *Soc.* **119**, 1350; DUMANSKI, CHALISEW, *Koll.-Z.* **47**, 127; *C.* **1929** I, 1546. Zur kolloiden Natur vgl. BRITTON, *Soc.* **1926**, 294; DU., CH., *Koll.-Z.* **47**, 121; *C.* **1929** I, 1546. Lichtempfindlichkeit: QUISUMBING, THOMAS, *Am. Soc.* **43**, 1513; VOLMAR, *C. r.* **176**, 1467. Spektroskopische Untersuchung

der Reduktion in Gegenwart von Uranylnitrat und Eisen(III)-chlorid im Licht: MUKERJI, DHAR, *J. indian chem. Soc.* **5**, 413; *C.* **1928** II, 2331. Die durch Belichtung eingeleitete Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid verläuft auch nach Verdunkelung noch einige Zeit beschleunigt weiter (MU., DH., *J. indian chem. Soc.* **5**, 206; *C.* **1928** II, 427). Veränderungen wäßr. Kupfertartrat-Lösungen verschiedener Alkalität beim Aufbewahren unter Ausschluß von Licht, Luft und Kohlendioxyd sowie beim Erhitzen: DU., CH., *Koll.-Z.* **47**, 123; *C.* **1929** I, 1546. Über Bedingungen, die die quantitative Bestimmung reduzierender Zucker mit Hilfe von Fehlingscher Lösung beeinflussen vgl. QU., TH., *Am. Soc.* **43**, 1503.

Silbertartrate. Zur Existenz von Silberalkalitartraten vgl. JELLINEK, GORDON, *Ph. Ch.* **112**, 214. — $Ag_2C_4H_4O_6$ (H 496; E I 173). Löslichkeit in Wasser und in wäßr. Borsäure-Lösung bei 18°: KOLTHOFF, *R.* **45**, 611.

Berylliumtartrate (H 496; E I 173). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 26: Beryllium [Berlin 1930], S. 160, 170, 176, 179. — Die Einheitlichkeit der H **3**, 497 beschriebenen komplexen Berylliumtartrate ist fraglich; vgl. dazu BRITTON, *Soc.* **1926**, 291. Spektrometrische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure mit Berylliumsulfat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 857; *C.* **1928** I, 1386.

Magnesiumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 27: Magnesium, Teil B [Berlin 1938], S. 344, 468. — $MgC_4H_4O_6 + aq$ (H 497). Krystallisiert aus wäßr. Lösungen unterhalb 26,2° mit $4H_2O$, oberhalb 26,2° mit $2H_2O$ (DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 739, 741); durch Krystallisation bei 30° oder bei Siedetemperatur erhielten CHATTERJEE, DHAR (*J. phys. Chem.* **28**, 1021) ein Salz mit $2^1/_2H_2O$. Gegenseitige Umwandlung der Salze mit 2 und 4 H_2O: DU., CU. Löslichkeit der Salze mit 2 und 4 H_2O in Wasser zwischen 0° und 37,5°: DU., CU., *Helv.* **4**, 760; des Salzes mit $2^1/_2H_2O$ in Wasser bei 30° und 90°: CH., DH. Erhöht die Leuchtkraft luminescierender Bakterien (ZIRPOLO, *Ber. Physiol.* **11**, 130; *C.* **1922** I, 762).

Calciumtartrat $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ (H 497; E I 173). Krystallisiert aus Wasser in der Kälte und in der Wärme mit $4H_2O$ (CHATTERJEE, DHAR, *J. phys. Chem.* **28**, 1023; vgl. DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 742). Geht beim Erhitzen auf 170° über in $4CaC_4H_4O_6 + H_2O$, das sich beim Befeuchten mit Wasser in $CaC_4H_4O_6 + 3H_2O$ umwandelt (CH., DH.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,02 g, bei 12,5° 0,03 g, bei 25° 0,04 g, bei 37,5° 0,05 g wasserfreies Salz (DU., CU., *Helv.* **4**, 760). 1 l Wasser löst bei 20° 0,23 g wasserhaltiges Salz (FRANÇOIS, LORMAND, *J. Pharm. Chim.* [7] **28** [1923], 438). Löslichkeit in wäßr. Calciumchlorid-Lösungen: DE MALLEMANN, *C. r.* **173**, 476; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 26 Anm. 17, 33 Anm. 31; DARMOIS, *Ann. Physique* [10] **10**, 109. Drehungsvermögen in Wasser und in Calciumchlorid-Lösung: DE M., *C. r.* **173**, 476.

Strontiumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 29: Strontium [Berlin 1931], S. 206, 221, 226, 231, 234. — $Sr(C_4H_5O_6)_2 + 4H_2O$ (H 498). Piezoelektrizität der Krystalle: ELINGS, TERPSTRA, *Z. Kr.* **67**, 283. — $SrC_4H_4O_6 + H_2O$. Ein Salz dieser Zusammensetzung erhielten CHATTERJEE, DHAR (*J. phys. Chem.* **28**, 1024) durch Krystallisation aus siedender wäßriger Lösung; beim Erhitzen auf 170° wird $^1/_2H_2O$ abgegeben. — $SrC_4H_4O_6 + 4H_2O$. Tafeln (DULK, *A.* **2** [1832], 55; DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 743; CH., DH., *J. phys. Chem.* **28**, 1024). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,09 g, bei 12,5° 0,13 g, bei 25° 0,18 g, bei 37,5° 0,24 g wasserfreies Salz (DU., CU., *Helv.* **4**, 760).

Bariumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 30: Barium [Berlin 1932], S. 324, 358, 367, 368, 376, 377. — $BaC_4H_4O_6 + aq$ (H 498; E I 174). Krystallisiert mit $0,5H_2O$ (DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 743). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,020 g, bei 12,5° 0,025 g, bei 25° 0,029 g, bei 37,5° 0,034 g wasserfreies Salz (DU., CU., *Helv.* **4**, 744, 760).

Zinktartrate (H 498). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 32: Zink [Berlin 1924], S. 256, 260, 308. — Spektrometrische, polarimetrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure mit Zinksulfat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 852; *C.* **1928** I, 1386. Über die Wirkung der Lösung von Weinsäure und Zinkchlorid in Kalilauge als Puffer vgl. SIMON, *C. r.* **175**, 889.

Borsäure-Weinsäure-Verbindungen (H 498; E I 174). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 264; ROSENHEIM, VERMEHREN, *B.* **57**, 1341; DARMOIS, *J. Chim. phys.* **23**, 649, 666; BURGESS, HUNTER, *Soc.* **1929**, 2839; LO., *Soc.* **1929**, 2853. Gleichgewicht $H_3BO_3 + C_4H_6O_6 \rightleftharpoons$ Borweinsäure: BU., HU., *Soc.* **1929**, 2843. Über optisches Drehungsvermögen und Rotationsdispersion in Wasser s. S. 311; vgl. die Angaben über Drehungsvermögen und Rotationsdispersion von Weinsäure bei Gegenwart von Borsäure in Wasser, S. 311. Potentiometrische Messung der $H^{\cdot}$-Konzentration von Gemischen von Weinsäure und Borsäure in Wasser: RIMBACH, LEY, *Ph. Ch.*

100, 399. — $B(C_4H_5O_6)_3 + H_2O$ (H 498). Existiert nicht (DA., *J. Chim. phys.* **23**, 670; BU., HU., *Soc.* **1929**, 2839; LO., *Soc.* **1929**, 2853 Anm.).

Borkaliumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 969. — $KB(C_4H_4O_6)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von saurem Kaliumtartrat, Weinsäure und Borsäure in wäßr. Lösung (LOWRY, *Soc.* **1929**, 2856). Krystalle (aus Wasser). Rotationsdispersion der wäßr. Lösung bei 20° für $\lambda = 435{,}8$—$670{,}8$ $m\mu$: L. Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation mit Cer(IV)-sulfat: BERRY, *Analyst* **54**, 462; *C.* **1929** II, 2080. — $K_3B(C_4H_4O_6)_3 + {}^1/_2 H_2O$ (H 498). Existiert nicht (DARMOIS, *J. Chim. phys.* **23**, 670; LO., *Soc.* **1929**, 2853 Anm.). — Borkaliumnatriumtartrate, Boraxweinstein, Tartarus boraxatus (H 498). Literatur: GMELINS Handbuch, 8. Aufl., Syst. Nr. 22, S. 1222. — Therapeutische Verwendung: G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG in HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 249.

Aluminiumtartrate (H 499; E I 174). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 35: Aluminium, Teil B [Berlin 1934], S. 303, 387, 488, 520. — Spektrometrische, polarimetrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure und Tartraten mit Aluminiumsulfat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 836, 858; *C.* **1928** I, 1386. Über Komplexsalze von Aluminiumtartrat mit Alkalien vgl. a. GOLDMAN, *Bio. Z.* **133**, 459, 465. Optisches Drehungsvermögen von alkal. Aluminiumtartrat-Lösungen: PARISELLE, *C. r.* **185**, 130; vgl. DARMOIS, *A. ch.* [10] **10**, 98. Über pharmazeutisch verwendbare Gemische oder Komplexsalze von Aluminiumtartraten mit Essigsäure oder deren Salzen bzw. mit Borsäure s. z. B. G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG in HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 1. Bd. [Berlin 1930], S. 366, 369. — $Al(C_4H_5O_6)_3$(?) (vgl. H 499). *B.* Beim Eindampfen einer mit Aluminiumhydroxyd in der Siedehitze gesättigten Weinsäure-Lösung auf dem Wasserbad (GOLDMAN, *Bio. Z.* **133**, 464). Amorph.

Thalliumtartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 38: Thallium [Berlin 1940], S. 409, 438, 442, 444, 460, 464. — $TlC_4H_5O_6$ (H 499). Krystallographisches: PORTER, *Z. Kr.* **68**, 539. $D_4^{16-16,5}$: 3,491 (P., *Z. Kr.* **68**, 538). Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 18°: DRUCKER, *Ph. Ch.* **96**, 425; *Z. El. Ch.* **26**, 370. Elektromotorische Kraft von Ketten, die saures Thalliumtartrat enthalten, bei 20°: D., *Ph. Ch.* **96**, 418; *Z. El. Ch.* **26**, 369. — $Tl_2C_4H_4O_6$ (H 499). Elektromotorische Kraft von Ketten, die neutrales Thalliumtartrat enthalten, bei 20°: D., *Ph. Ch.* **96**, 424; *Z. El. Ch.* **26**, 370. — $Tl_4C_4H_2O_6$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. Spaltet beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßr. Lösung ungefähr die Hälfte des Thalliums als Thalliumcarbonat ab (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* **127**, 2369, 2371).

Europiumtartrate. $EuH(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (SARKAR, *Bl.* [4] **41**, 186; *A. ch.* [10] **8**, 255). — $Eu_2(C_4H_4O_6)_3 + 5H_2O$. Krystalle (S., *Bl.* [4] **41**, 186; *A. ch.* [10] **8**, 255).

Gadoliniumtartrate. $GdH(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. Krystalle (SARKAR, *Bl.* [4] **39**, 1390; *A. ch.* [10] **8**, 236). — $Gd_2(C_4H_4O_6)_3 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (S., *Bl.* [4] **39**, 1390; *A. ch.* [10] **8**, 236).

Titantartrate (H 500; E I 174). Dichte, Viscosität, optisches Drehungsvermögen und kolloidchemische Eigenschaften wäßr. Lösungen von Titan(IV)-hydroxyd in Weinsäure: DUMANSKI, KNIGA, *Koll.-Z.* **44**, 273; Ж. **60**, 229; *C.* **1928** II, 22. Hydrosole und Hydrogele von Komplexverbindungen der Weinsäure mit Titanhydroxyd: D., BUNTIN, K., *Koll.-Z.* **41**, 110; *C.* **1927** I, 2045. Spektrometrische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure mit Titan(III)- und Titan(IV)-salzen in wäßriger und alkalischer Lösungen: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 846; *C.* **1928** I, 1386.

Zirkontartrate (H 500). Spektrometrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Natriumtartrat mit Zirkonsulfat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 848; *C.* **1928** I, 1386.

Zinntartrate (H 500; E I 174). Dichte, Viscosität, optisches Drehungsvermögen und kolloidchemische Eigenschaften wäßr. Lösungen von Zinn(IV)-hydroxyd in Weinsäure: DUMANSKI, KNIGA, *Koll.-Z.* **44**, 273; Ж. **60**, 229; *C.* **1928** II, 22. Spektrometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure mit Zinn(II)- und Zinn(IV)-salzen in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 847; *C.* **1928** I, 1386. Hydrosole von Komplexverbindungen der Weinsäure mit Zinn(IV)-hydroxyd: D., BUNTIN, K., *Koll.-Z.* **41**, 110; *C.* **1927** I, 2045.

Bleitartrate (H 501; E I 174). Spektrometrische, polarimetrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure und Seignettesalz mit Bleiacetat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 845; *C.* **1928** I, 1386. Hydrosole und Hydrogele von Komplexverbindungen der Weinsäure mit Bleihydroxyd: DUMANSKI, BUNTIN, KNIGA, *Koll.-Z.* **41**, 111; *C.* **1927** I, 2045. Über Bildung und kolloidchemische Reaktionen von Bleialkalitartraten vgl. D., B., Ж. **60**, 933;

C. **1929** I, 1086. Potentiometrische Bestimmung der Beständigkeit von Bleinatriumtartraten: JELLINEK, GORDON, *Ph. Ch.* **112**, 225. — $PbC_4H_4O_6$ (H 501). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,0027 g, bei 12,5° 0,0030 g, bei 25° 0,0035 g, bei 37,5° 0,0046 g (DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 744, 760). 1 l bei 18° gesättigter wäßriger Lösung enthält 12,5 mg (AUERBACH, WEBER, *Z. anorg. Ch.* **147**, 75). Löslichkeit in 0,01 und 0,1 n-Salzsäure bei 18°, in 1- und 4-molarer Natrium- und Ammoniumacetat-Lösung und in 50 gewichtsprozentigem Alkohol: AU., W. p_H der bei 18° gesättigten wäßrigen Lösung: 5,6 (AU., W.).

Vanadiumtartrate: $(NH_4)_2(VO)C_4H_2O_6 + 2H_2O$ (E I 174). Vgl. dazu ROSENHEIM, MONG, *Z. anorg. Ch.* **148**, 31. — $Ba(VO)C_4H_2O_6 + 5H_2O$. Tiefviolette Krystalle (R., M.).

Arsentartrate (H 501). Rotationsdispersion der Lösungen von Weinsäure und arseniger Säure in Wasser bei 20° auch in Gegenwart von Kalilauge: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 285, 306. — $Na(AsO)C_4H_4O_6 + 2^1/_2\,H_2O$ (H 501). Die wäßr. Lösung wird durch Ultraviolettbestrahlung zersetzt (VOLMAR, *C. r.* **176**, 1465).

Antimontartrate. Geschwindigkeit der Auflösung von Antimon(III)-oxyd in wäßr. Weinsäure bei Zimmertemperatur bzw. Siedetemperatur und Natur der entstehenden Produkte: BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **27**, 480. Spektrometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure mit Antimon(III)- und Antimon(V)-salzen in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 849; *C.* **1928** I, 1386. Potentiometrische Bestimmung der Beständigkeit von Antimonalkalitartraten: JELLINEK, GORDON, *Ph. Ch.* **112**, 231. — $NH_4(SbO)C_4H_4O_6 + 1^1/_2H_2O(?)$ (vgl. H 502). Prismen (aus Wasser). 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 66 g (FARGHER, GRAY, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **18**, 348, 358; *C.* **1922** I, 653). Unlöslich in Alkohol. Letale Dosis bei Mäusen: F., G. — $Li(SbO)C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O(?)$. Krystalle (aus verd. Alkohol). 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 180 g (F., G.). Letale Dosis bei Mäusen: F., G. — $Na(SbO)C_4H_4O_6 + 2^1/_2H_2O(?)$ (H 502). Letale Dosis bei Mäusen: F., G., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **18**, 358; *C.* **1922** I, 653. — Brechweinstein, Tartarus stibiatus $K(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2\,H_2O(?)$ oder besser $K[Sb(C_4H_2O_6)H_2O] + {}^1/_2\,H_2O$ (H 502; E I 174). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1938], S. 1057. — Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. WARK, *Soc.* **125**, 2007; H. SCHMIDT, *Z. ang. Ch.* **43** [1930], 965; REIHLEN, HEZEL, *A.* **487** [1931], 213; BODENDORF, *Pharm. Presse* **38**, wiss.-prakt. Hefte, S. 8; *C.* **1933** I, 1930; DUQUÉNOIS, *Bl.* [5] **1** [1934], 1389; *C. r.* **207** [1938], 570; vgl. a. DARMOIS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 65, 72; *C.* **1927** II, 43. Über Reinheitsgrad (99—100%) und Verunreinigungen des Handelsprodukts vgl. ANONYMUS, *Metallbörse* **14** [1924], 1741. Über das Vorkommen von Arsen und Blei in Brechweinstein und Verfahren zu ihrem Nachweis vgl. GRIFFITHS-JONES, *Lancet* **210**, 194; *C.* **1926** II, 73. Piezoelektrizität der Krystalle: ELINGS, TERPSTRA, *Z. Kr.* **67**, 283. Dichte wäßr. Lösungen bei 20°: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 300. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion wäßr. Lösungen und Einfluß von Kalilauge darauf: DARMOIS, *C. r.* **177**, 49; *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 69; *C.* **1927** II, 43; LO., AU., *Phil. Trans.* [A] **222**, 284, 300, 304; *C. r.* **178**, 1903. Die wäßr. Lösung zersetzt sich im kurzwelligen Ultraviolett unter Bildung von Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff, Antimon und anderen Produkten (VOLMAR, *C. r.* **176**, 1465). Die Lösung in verd. Salzsäure scheidet unter geeigneten Bedingungen bei der Elektrolyse Antimon ab (GHOSH, KAPPANA, *J. phys. Chem.* **28**, 149). Trypanocide Wirkung: VOEGTLIN, SMITH, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **15**, 457; *C.* **1920** III, 729; STEFFAN, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **96**, 268; *C.* **1922** III, 1361; PAPAMARKU, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **107**, 411; *C.* **1927** II, 457. Physiologische Wirkung bei intravenöser Injektion: CHRISTOPHERSON, GLOYNE, *Lancet* **210**, 227; *C.* **1926** I, 2120. Letale Dosis bei Mäusen: FARGHER, GRAY, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **18**, 358; *C.* **1922** I, 653; bei Ratten: V., S. Therapeutische Verwendung: G. FRERICHS, G. ARENDS, H. ZÖRNIG in HAGERS Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 2. Bd. [Berlin 1930], S. 771; V. FISCHL, H. SCHLOSSBERGER, Handbuch der Chemotherapie [Leipzig 1934], S. 575; vgl. GIEMSA, *Z. ang. Ch.* **37**, 768; Verwendung gegen Kala-Azar: PRICE, *Brit. med. J.* **1920** II, 453; *C.* **1920** III, 854. Jodometrische Bestimmung: NIKOLAI, *Fr.* **61**, 258; RUPP, MAISS, *Ar.* **1924**, 13. Zur Analyse vgl. a. die Literaturübersicht bei Weinsäure, S. 315. — $2K(SbO)C_4H_4O_6 + Na_2SO_4$ (H 503). Zur Symmetrie der Krystalle vgl. HENKE, *Z. Kr.* **56**, 194. — $Cs(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2\,H_2O(?)$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmeckt bittersüß, etwas adstringierend und brechenerregend (COSTEANU, *Bl. Sect. scient. Acad. roum.* **8**, 215; *C.* **1924** I, 2797). D: ca. 2,27. Optisches Drehungsvermögen in rotem Licht: 79,2°. Löst sich bei Zimmertemperatur in 3,5 Tln. Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser und geht bei 200° in eine dunkelgraue Masse über. — $Ba[(SbO)C_4H_4O_6]_2 + 3H_2O(?)$ (vgl. H 502; E I 174). Platten oder Prismen (aus Wasser). Letale Dosis bei Mäusen: FARGHER, GRAY, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **18**, 347, 358; *C.* **1922** I, 653.

Wismuttartrate (H 504; E I 174). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 19: Wismut [Berlin 1927], S. 183. — Die Struktur der Wismuttartrate ist nicht geklärt (vgl. z. B. BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 7; *C.* **1927** II, 1729; ISMAILSKI, KAGANOWA, *B.* **68** [1935], 415 Anm. 3; vgl. ferner ROSENHEIM, *Z. anorg. Ch.*

200 [1931], 175). Die Wismutalkalitartrate werden z. B. von HEPNER, LIKIERNIK (*Ar.* **1926**, 50) als Additionsverbindungen von Wismuthydroxyd $Bi(OH)_3$ mit Tartraten aufgefaßt. Zur Zusammensetzung von Wismuttartraten vgl. CORFIELD, ADAMS, *Pharm. J.* [4] **57**, 82; *C.* **1923** III, 993. Resorptionsverhältnisse und Toxizität bei Kaninchen: GORDONOFF, *Arch. Dermat.* **150**, 281; *C.* **1926** II, 611. Wirkung auf Mäusespirochäten: BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3, 6; *C.* **1927** II, 1729. — $BiH(C_4H_4O_6)_2 + aq$ (H 504). Enthält 3 H_2O (MOLES, PORTILLO, *An. Soc. españ.* **20**, 572; *C.* **1924** I, 33; PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 11; *C.* **1927** I, 2537). Zur Konstitution des mit 2 H_2O formulierten Salzes vgl. HEPNER, LIKIERNIK, *Ar.* **1926**, 49. *B.* Man löst neutrales Wismutnitrat in Essigsäure und behandelt mit einer wäßr. Lösung von Natriumtartrat (FABRÈGUE, *J. Pharm. Chim.* [7] **25**, 343; *C.* **1922** III, 245) oder besser von Weinsäure (PI., *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 10; *C.* **1927** I, 2537). Zur Bildung aus Wismuthydroxyd und Weinsäure in Wasser vgl. Mo., Po. D^{25}: 2,595 (Mo., Po.). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,45% (Mo., Po.). Veränderungen bei Bestrahlung mit tropischem Sonnenlicht: SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **128**, 216. Beim Lösen in wäßr. Ammoniak bilden sich Krystalle des Ammoniumsalzes, das beim Behandeln mit Wasser in Ammoniumtartrat und das Salz $NH_4BiC_4H_2O_6$ zerfällt (PI., *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 12). — $Bi(C_4H_4O_6)Cl + 3H_2O$. Krystalliner Niederschlag. Verliert beim Erhitzen auf 120° unter Rötlichfärbung etwa 2 H_2O (PORTILLO, *An. Soc. españ.* **24**, 427; *C.* **1927** I, 46). Beim Neutralisieren der wäßr. Lösung mit Natrium- oder Kaliumcarbonat entstehen krystalline Pulver des Dinatrium- und Dikaliumsalzes (Po., *An. Soc. españ.* **25**, 88; *C.* **1927** II, 405). — $Bi(C_4H_4O_6)ClO_4 + 4H_2O$. Krystalliner Niederschlag. Verliert über konz. Schwefelsäure $3H_2O$. Schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser und explodiert dann mit großer Heftigkeit (Po., *An. Soc. españ.* **24**, 429; *C.* **1927** I, 46). — $[Bi(C_4H_4O_6)]_2SO_4 + 6H_2O$. Krystallines Pulver. Unlöslich in Wasser (Po., *An. Soc. españ.* **24**, 425; *C.* **1927** I, 46). Beim Neutralisieren der wäßr. Lösung mit Natrium- oder Kaliumcarbonat entstehen krystalline Pulver des Dinatrium- und Dikaliumsalzes (Po., *An. Soc. españ.* **25**, 86; *C.* **1927** II, 405). — $Bi(C_4H_4O_6)NO_3 + 5H_2O$ (H 504). Zur Struktur vgl. HEPNER, LIKIERNIK, *Ar.* **1926**, 49. *B.* Aus der Verbindung $BiH(C_4H_4O_6)_2 + aq$ und Salpetersäure (PORTILLO, *An. Soc. españ.* **24**, 430; *C.* **1927** I, 46). Zur Bildung aus Weinsäure und Wismutnitrat vgl. H., L. Löslich in Alkalien (H., L.). Veränderungen beim Erhitzen: H., L. — $Bi(C_4H_4O_6)NO_3 + 8H_2O$. Wird beim Trocknen über konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung wasserfrei (Po., *An. Soc. españ.* **24**, 430; *C.* **1927** I, 46).

Wismutalkalitartrate (H 504; E I 174). Literatur über Wismutnatriumtartrate: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 986; über Wismutkaliumtartrate: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 1073. — Die Zusammensetzung der Wismutalkalitartrate wechselt sehr stark je nach den Bedingungen der Darstellung; vgl. hierüber A. W. FORST in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 3. Bd., 4. Teil [Berlin 1935], S. 2278; vgl. a. KOBER, *J. Labor. clin. Med.* **12** [1927], 962. Zusammensetzung der Handelspräparate von zur Luesbehandlung dienenden Wismutalkalitartraten: WARREN, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 478; *C.* **1925** II, 1773; vgl. GLOVER, THORSBERG, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 1104; *C.* **1926** II, 790. Über Zusammensetzung und Konstitution von Wismutnatriumtartraten vgl. CORFIELD, ADAMS, *Pharm. J.* [4] **57**, 83; **59**, 86; *C.* **1923** III, 993; v. OETTINGEN, ISHIKAWA, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 124; *C.* **1928** I, 2498; v. OE., SOLLMANN, SCHWEID, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 540; *C.* **1928** II, 1318. Über Komplexverbindungen von Wismutalkalitartraten mit Oxalsäure vgl. PORTILLO, *An. Soc. españ.* **24**, 244; *C.* **1926** II, 2286. Rotationsdispersion von Lösungen von Weinsäure und Wismuthydroxyd in verd. Kalilauge bei 20°: LOWRY, AUSTIN, *Phil. Trans.* [A] **222** [1922], 285, 307. Therapeutische Verwendung: GIEMSA, *Z. ang. Ch.* **37**, 769; FORST in HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Wirkung auf Mäusespirochäten: BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3, 6; *C.* **1927** II, 1729. Bindung im Pferdeblutserum: BAUER, STRAUSS, *H.* **149**, 22. Wirkung auf die roten Blutkörperchen: SIMON, *Bio. Z.* **159**, 424. Toxizität und Ausscheidungsverhältnisse bei Kaninchen: LEONARD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 89; *C.* **1926** II, 1882; L., O'BRIEN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 109; *C.* **1926** II, 1882. — $NH_4BiC_4H_2O_6$ (H 504). Zur Bildung aus der Verbindung $BiH(C_4H_4O_6)_2 + aq$ und Ammoniak vgl. PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 13; *C.* **1927** I, 2537). — $NH_4(BiO)C_4H_4O_6$ (PRADEL, *An. Soc. españ.* **24**, 608; *C.* **1927** I, 1428). — $(NH_4)_2(BiO)C_4H_3O_6 + 2H_2O$. Pulver. Unlöslich in Wasser (P., *An. Soc. españ.* **24**, 609. — $Na(BiO)C_4H_4O_6 + 2{,}5H_2O$ (P., *An. Soc. españ.* **24**, 607). — $K_2(BiO)C_4H_3O_6$ (H 504). Zum Krystallwassergehalt vgl. P., *An. Soc. españ.* **24**, 606; *C.* **1927** I, 1428. — $(NH_4)_3[Bi_3(C_4H_4O_6)_6] + NH_4C_4H_5O_6$ (P., *An. Soc. españ.* **24**, 608). — $Na_3[Bi_3(C_4H_4O_6)_6] + NaC_4H_5O_6$ (P., *An. Soc. españ.* **24**, 607). — $K_3[Bi_3(C_4H_4O_6)_6] + KC_4H_5O_6$. Hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser (P., *An. Soc. españ.* **24**, 605). — $Ca_2[Bi_3(C_4H_4O_6)_6][C_4H_5O_6]$ (P., *An. Soc. españ.* **24**, 610). — $Ba_2[Bi_3(C_4H_4O_6)_6][C_4H_5O_6]$ (P., *An. Soc. españ.* **24**, 609). — $Na(BiO)_3C_4H_2O_6 + 2H_2O$. Zur Struktur vgl. HEPNER, LIKIERNIK, *Ar.* **1926**, 50. *B.* Aus Weinsäure und Wismutnitrat in verd. Natron-

lauge unter bestimmten Bedingungen (MASCHMANN, *Ar.* **1925**, 101; I. G. Farbenind., D. R. P. 485197; *C.* **1930** I, 1051; *Frdl.* **16**, 2626). Beim Erhitzen von Dinatriumtartrat-Lösung mit Wismuthydroxyd (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 416327; *C.* **1925** II, 1564; *Frdl.* **15**, 1582). Aus Wismuttartrat und Natronlauge (H., L., *Ar.* **1926**, 55). Krystalle. Löslich in Wasser (M.). Ist in sehr verdünnter wäßriger Lösung hydrolysiert; ist empfindlich gegen Kohlendioxyd (H., L.). Physiologische Wirkung: GIEMSA, WEISE, *Klin. Wschr.* **2**, 1259; *C.* **1923** III, 960; SEI, *Dtsch. med. Wschr.* **49**, 1327; *C.* **1924** I, 360; G., *Z. ang. Ch.* **37**, 770. — $K(BiO)_3C_4H_2O_6 + 4H_2O$ (H 504). Zur Struktur vgl. HEPNER, LIKIERNIK, *Ar.* **1926**, 50. Zur Zusammensetzung eines technischen Präparats vgl. WARREN, *J. am. pharm. Assoc.* **14** [1925], 482. — Darstellung eines Wismutkaliumnatriumtartrats: Chem.-Pharm. A.G., Bad Homburg, D. R. P. 469554; *C.* **1929** I, 2798; *Frdl.* **16**, 2627. Zusammensetzung von Handelspräparaten: W., *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 483; *C.* **1925** II, 1773. Die wäßr. Lösungen zersetzen sich schnell bei Ultraviolettbestrahlung, langsam im diffusen Licht (VOLMAR, *C. r.* **176**, 1466). Wirkung auf Staphylokokken, Streptokokken und Colibacillen: LEMAY, JALOUSTRE, *C. r.* **179**, 1441. Giftigkeit für verschiedene Tiere: PACELLA, *C. r. Soc. Biol.* **88**, 388; *C.* **1923** I, 1292.

Chromtartrate (H 504). Spektrometrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Tartraten mit Chrom(III)-salzen in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 826; *C.* **1928** I, 1386. Über Hydrosole von Komplexverbindungen der Weinsäure mit Chrom(III)-hydroxyd vgl. DUMANSKI, BUNTIN, KNIGA, *Koll.-Z.* **41**, 111; *C.* **1927** I, 2045. Potentiometrische Bestimmung der Beständigkeit von Chromalkalitartraten: JELLINEK, GORDON, *Ph. Ch.* **112**, 234.

Molybdäntartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53: Molybdän [Berlin 1935], S. 198, 330. — $[MoO]_2C_4H_4O_6 + 6H_2O$. Braungelb. Wird durch Wasser hydrolysiert (WARDLAW, WORMELL, *Soc.* **1927**, 1090). — Molybdänsäuretartrate (H 505; E I 174). Optisches Drehungsvermögen von Weinsäure-Molybdänsäure-Lösungen in Wasser, auch in Gegenwart von Neutralsalzen: DARMOIS, *C. r.* **182**, 1212; in Gegenwart von Säuren und Basen: D., *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 68; *C.* **1927** II, 43; vgl. D., *C. r.* **176**, 1142; *Bl.* [4] **43**, 1225. Potentiometrische Messung der $H^{\cdot}$-Konzentration von Gemischen von Weinsäure und Molybdänsäure in Wasser: RIMBACH, LEY, *Ph. Ch.* **100**, 403.

Wolframsäuretartrate (H 505; E I 174). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 54: Wolfram [Berlin 1933], S. 333, 338. — Dichte, Viscosität, optisches Drehungsvermögen und elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Weinsäure und Natriumwolframat wechselnder Zusammensetzung in Wasser bei 15°: DUMANSKI, DJATSCHKOWSKI, Ж. **60**, 1053; *Koll.-Z.* **48**, 49; *C.* **1939** I, 1314; **1929** II, 1631.

Urantartrate (H 505; E I 174). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 55: Uran [Berlin 1936], S. 170, 185, 196, 210. — Spektrometrische, polarimetrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure und Tartraten mit Uran(IV)-salzen und Uranylsalzen in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 842; *C.* **1928** I, 1386. — $U(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus Weinsäure und Uran(IV)-chlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ŁOBANOW, *Roczniki Chem.* **5**, 445; *C.* **1926** II, 1390). Graugrüner Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 60°. Leicht löslich in Weinsäure, Tartrat-Lösungen und starken Säuren; unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $UO_2(C_4H_4O_6) + 4H_2O$ oder $(HO\cdot UO_2)C_4H_5O_6 + 3H_2O$ (H 505; E I 174). Optisches Drehungsvermögen in Natronlauge verschiedener Konzentration: DARMOIS, *C. r.* **177**, 50. Über Circulardichroismus und Rotationsdispersion wäßr. Lösungen: BRUHAT, *Ann. Physique* [9] **13**, 37. Beständigkeit wäßr. Lösungen in der Dunkelheit und am Licht in Gegenwart und Abwesenheit von Luft: COURTOIS, *Bl.* [4] **33**, 1783. — $UO_2(C_4H_4O_6) + UO_2(OH)_2$(?). Citronengelbes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei etwa 300° (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 254). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Mangantartrate (H 505; E I 174). Spektrometrische und potentiometrische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure und Natriumtartrat mit Mangansulfat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 856; *C.* **1928** I, 1386. — $MnC_4H_4O_6$ (E I 174). *B.* Aus dem Dihydrat bei 140° (CHATTERJEE, DHAR, *J. phys. Chem.* **28**, 1022). — $MnC_4H_4O_6 + 2H_2O$ (H 505; E I 174). 1000 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 25° 2,4, bei 90° 2,45 g wasserfreies Salz (CH., DH.).

Eisentartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59: Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 538, 784, 856, 888, 941, 1021, 1052. — Spektrometrische, polarimetrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure und Tartraten mit Eisen(III)-salzen in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 831, 858; *C.* **1928** I, 1386. Hydrosole und Hydrogele von Komplexverbindungen der Weinsäure mit Eisenhydroxyd: DUMANSKI, BUNTIN, KNIGA, *Koll.-Z.* **41**, 111; *C.* **1927** I, 2045. Zum optischen

Drehungsvermögen von Eisen(II)- und Eisen(III)-tartraten vgl. DARMOIS, *Ann. Physique* [10] **10**, 95. Potentiometrische Bestimmung der Beständigkeit von Eisennatriumtartraten: JELLINEK, GORDON, *Ph. Ch.* **112**, 241. Magnetische Susceptibilität von Eisenammoniumtartraten: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 494; *C.* **1928** II, 2626. Über die Pufferwirkung der Lösung von Weinsäure und Eisen(III)-chlorid in Kalilauge vgl. SIMON, *C. r.* **175**, 889. Über den Kohlenstoffgehalt des bei der Elektrolyse komplexer Eisentartrat-Lösungen an einer Eisenkathode abgeschiedenen Eisens vgl. H. SCHMIDT, *Z. El. Ch.* **32**, 34. — $FeC_4H_4O_6$ (H 506). Bildet keine Hydrate (CHATTERJEE, DHAR, *J. phys. Chem.* **28**, 1024). — $K(FeO)C_4H_4O_6$ (H 506). Die wäßr. Lösung wird bei Ultraviolettbestrahlung zersetzt (VOLMAR, *C. r.* **176**, 1467).

Kobalttartrate (H 506; E I 175). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil A [Berlin 1932], S. 358, 426; Teil B [Berlin 1930], S. 107, 143, 158. — Spektrometrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure und Natriumtartrat mit Kobalt(II)-sulfat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 855; *C.* **1928** I, 1386. — $CoC_4H_4O_6$ (H 506). *B.* Aus dem wasserhaltigen Salz (s. u.) bei 120° (WIKUL, *Z. anorg. Ch.* **181**, 125), langsam schon von 60° an (CHATTERJEE, DHAR, *J. phys. Chem.* **28**, 1022). Hydratisiert sich nicht beim Anfeuchten mit Wasser (CH., DH.). — $CoC_4H_4O_6 + aq$. Enthält nach WIKUL (*Z. anorg. Ch.* **181**, 124) $2H_2O$, nach CHATTERJEE, DHAR (*J. phys. Chem.* **28**, 1022) $2^1/_2\,H_2O$. Fällt aus den Lösungen je nach den Bedingungen als purpurroter körniger oder als rosa amorpher Niederschlag aus (CH., DH.). 1000 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 29° 1,85 g, bei 84° 2,45 g wasserfreies Salz (CH., DH.). Absorptionsspektrum in Kaliumtartrat-Lösung: HILL, HOWELL, *Phil. Mag.* [6] **48** [1924], 844. Absorptionsspektrum und Rotationsdispersion in wäßriger und wäßrig-ammoniakalischer Lösung: BRUHAT, *Ann. Physique* [9] **13**, 44. — $7NaK_2Co(NO_2)_6 + Na(CoO)C_4H_4O_6 + H_2O$. Über ein Salz angeblich dieser Zusammensetzung vgl. WIKUL, *Z. anorg. Ch.* **181**, 121, 127; vgl. a. W., *Z. anorg. Ch.* **151**, 340; *Fr.* **72**, 345. — $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_4H_4O_6)(NO_3)_4$. Braunrote Rhomben (DUFF, *Soc.* **123**, 561, 567). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* **123**, 573. — $[Co(NH_3)_5H_2O](C_4H_4O_6)(NO_3)$. Bräunlichrote Krystalle (D., *Soc.* **123**, 563, 570). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* **123**, 573.

Nickeltartrate (H 506; E I 175). Spektrometrische, polarimetrische, potentiometrische, ultramikroskopische und kolloidchemische Untersuchungen über Komplexbildung von Weinsäure und Natriumtartrat mit Nickelsulfat in wäßriger und alkalischer Lösung: HAKOMORI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 853; *C.* **1928** I, 1386. — $NiC_4H_4O_6$ (H 506). *B.* Durch Erhitzen der Hydrate auf 170° (CHATTERJEE, DHAR, *J. phys. Chem.* **28**, 1023). — $NiC_4H_4O_6 + 2{,}5H_2O$. Wird aus siedender wäßriger Lösung erhalten (CH., DH.). — $NiC_4H_4O_6 + 3H_2O$. Wird aus der wäßr. Lösung bei 30° erhalten (CH., DH.).

Verbindung von d-Weinsäure mit Mesoweinsäure s. S. 339.

Funktionelle Derivate der d-Weinsäure.

d(+)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure, d(+)-O.O-Dimethyl-weinsäure $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 508). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure auf das γ-Lacton der 2.3.5-Trimethyl-l-arabonsäure (HAWORTH, HIRST, LEARNER, *Soc.* **1927**, 2434), das γ-Lacton der 2.3.5-Trimethyl-d-xylonsäure (HA., PORTER, *Soc.* **1928**, 618), das γ-Lacton der 2.3.5.6-Tetramethyl-d-gluconsäure (HA., HI., MILLER, *Soc.* **1927**, 2441) und das δ-Lacton der 2.3.4.6-Tetramethyl-d-gluconsäure (HA., HI., MI., *Soc.* **1927**, 2440). Bei der Oxydation von 2.3.4.6-Tetramethyl-d-glucose mit Salpetersäure oder alkal. Kaliumpermanganat-Lösung, neben anderen Produkten (HI., *Soc.* **1926**, 352, 356). — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 155° (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 2582). Dichte von Lösungen in Pyridin und Aceton zwischen 15° und 98,7°: P., FULTON, *Soc.* **127**, 2442. $[\alpha]_{546}^{16}$: +86,9° (Wasser; c = 2) (P., B.); $[\alpha]_{546}^{14,8}$: +192,0° (Pyridin; p = 8); $[\alpha]_{546}^{15}$: +106,3° (Aceton; p = 16) (P., F.). Rotationsdispersion der Lösungen in Pyridin und Aceton zwischen 0° und 99° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., F.

d(+)-α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure, d(+)-O.O-Diäthyl-weinsäure $C_8H_{14}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ (H 508; E I 176). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $9{,}7\times10^{-4}$ (durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt) (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45** [1924/1925], 28). — $K_2C_8H_{12}O_6$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton.

d(—)-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure, d(—)-Diacetylweinsäure $C_8H_{10}O_8 = HO_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (H 509; E I 176). *Darstellung* aus Diacetylweinsäureanhydrid und Wasser: AUSTIN, PARK, *Soc.* **127**, 1933; AU., *Soc.* **1928**, 1827. — Krystalle mit 1,5 C_6H_6 (aus Benzol). Verliert das Benzol bei 85° und schmilzt dann bei 118° (AU., P.). $[\alpha]_D^{20}$: —24,6° (Aceton; c = 11) (AU., P.), —17,0° (Äther; c = 11) (AU.). Rotationsdispersion in Aceton bei 20° für λ = 515,4—670,8 mμ: AU., P., *Soc.* **127**, 1934; in Äther bei 20° für λ = 349,8—670,8 mμ: AU., *Soc.* **1928**, 1828. — Drehungsänderung beim Aufbewahren in

Aceton in Gegenwart von Wasser: Au., P., *Soc.* **127**, 1927, 1930, 1933. Geschwindigkeit der Verseifung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 25°: SKRABAL, MEHR, *M.* **43**, 647.

d(+)-Dinitryloxy-bernsteinsäure, d(+)-Weinsäuredinitrat, „d(+)-Dinitroweinsäure" $C_4H_4O_{10}N_2 = HO_2C\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H$ (H 509; E I 176.) *Darstellung* durch Behandlung von Weinsäure mit Salpetersäure (D: 1,42) und Schwefelsäure (D: 1,83): LACHMAN, *Am. Soc.* **43**, 578. — Asbestähnliche Nadeln (aus Äther + Benzol). Sehr leicht löslich in Isoamylalkohol und Aceton, löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin (L., *Am. Soc.* **43**, 579). — Die sorgfältig getrocknete Substanz ist unter Ausschluß von Feuchtigkeit unbeschränkt haltbar (L., *Am. Soc.* **43**, 579). Nimmt an der Luft Feuchtigkeit auf und geht unter Abspaltung von salpetriger Säure in Dioxyweinsäure über; beim längeren Aufbewahren mit wenig Wasser, starker Salpetersäure, Salzsäure oder verd. Schwefelsäure entsteht Weinsäure (L., *Am. Soc.* **43**, 578). Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Blaufärbung und Entwicklung von Wärme; dabei entstehen Stickoxyde, Kohlendioxyd, Dioxyweinsäure, Tartronsäure und Oxalsäure, dagegen Weinsäure höchstens in geringer Menge. Gibt beim Behandeln mit Natronlauge oder Calciumhydroxyd Natriumnitrit, Tartronsäure und Oxalsäure (L., *Am. Soc.* **43**, 580); mit alkoh. Natronlauge bilden sich auch geringe Mengen Glykolsäure (L., *Am. Soc.* **43**, 2096). Liefert mit Calciumchlorid in Äther Nitrosylchlorid und ein Gemisch der Calciumsalze der Dinitroweinsäure und der Dioxyweinsäure (L., *Am. Soc.* **43**, 579).

d-Weinsäure-monophosphit (?) $C_4H_5O_7P = HO_2C\cdot CH(O\cdot PO)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (?). — $KC_4H_4O_7P + {}^1/_2H_2O$. *B.* Aus saurem Kaliumtartrat und phosphoriger Säure in heißem Wasser (STERNLIEB, *Bl. Sect. scient. Acad. roum.* **8**, 212; *C.* **1924** I, 2448). Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{18}$: +80,6° (Wasser; c = 0,5). Löslichkeit in Wasser und verd. Salzsäure bei Temperaturen zwischen 15° und 100°: ST. Liefert beim Erhitzen auf 200° unter Wasserabspaltung eine bei 242° schmelzende hygroskopische Substanz.

d(+)-Weinsäuremonomethylester, d(+)-Monomethyltartrat $C_5H_8O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 509; E I 176). Kinetik der Verseifung mit Natronlauge bei 18° in Gegenwart von Blutkohle oder einer alkal. Zinnoxydsuspension: VAN DUIN, *R.* **47**, 725, 729. — Jodometrische Bestimmung: VAN D., *R.* **47**, 726.

d(+)-Weinsäuredimethylester, d(+)-Dimethyltartrat $C_6H_{10}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 510; E I 176). *Darst.* Durch Destillation von Weinsäure mit überschüssigem Methanol bei Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 62, 66; *C.* **1920** I, 817). — Kp_{25}: 164° (W., B.), $Kp_{11,5}$: 165—166° (WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1692). D: zwischen 29,5° (1,3232) und 170° (1,1770): W., N. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 618,6 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 118, 130; *C.* **1926** II, 2537; vgl. COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 1004). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 17,7° und 162,1° für λ = 435,9—670,8 mμ: W., N. 100 g 93,8%iger Alkohol lösen bei 0° 62,05 g, bei 15° 199,3 g, bei 25° 324,5 g und bei 40° 580 g (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1770). Verteilung zwischen mit 50%iger Essigsäure vorgequollenen Acetylcellulosen und Wasser: KNOEVENAGEL, *Koll. Beih.* **13**, 235; *C.* **1921** III, 1002. Wärmetönung der Auflösung in Wasser: B., *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 132. Dichten und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 20°: B., *Ph. Ch.* [A] **141**, 116. Einfluß von Molybdänsäure oder Ammoniummolybdat auf das optische Drehungsvermögen in neutraler und alkalischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen: DARMOIS, *C. r.* **176**, 1141; *Bl.* [4] **43**, 1226; von Ammoniummolybdat auf das Drehungsvermögen in Wasser und in Calciumchlorid-Lösung: D., *C. r.* **182**, 1214. Optisches Drehungsvermögen in binären Gemischen von Alkohol mit Chloroform, Benzol und Nitrobenzol und von Benzol mit Nitrobenzol: KRIWOBABKO, MUCHIN, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, wissensch. Teil, 331; *C.* **1928** I. 160. Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: COOPS, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 371; *C.* **1921** III, 617. — Kinetik der alkal. Verseifung bei 25°: SKRABAL, HERMANN, *M.* **43**, 635. Liefert bei der Einw. von 1,1 Mol Acetylchlorid in Methylacetat Monoacetylweinsäuredimethylester und wenig Diacetylweinsäuredimethylester (FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1348).

H 510, Z. 6—3 v. u. Die Angaben über die spezifische Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln (c = 16) müssen lauten: „in Benzol $[\alpha]_D^{20}$: —1,72°; $[\alpha]_D^{80}$: —4,2°; in Chloroform $[\alpha]_D^{20}$: —6,2°; in Äthylacetat $[\alpha]_D^{20}$: +2,60°; $[\alpha]_D^{50}$: +1,13°; $[\alpha]_D$: —2,68°; in Aceton $[\alpha]_D^{20}$: +5,82°; in Methanol $[\alpha]_D^{20}$: +6,72°".

d(+)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester, d(+)-O.O-Dimethylweinsäure-dimethylester $C_8H_{14}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 511; E I 177). Kp_{12}: 135°; n_D^{20}: 1,4340 (HIRST, *Soc.* **1926**, 354). Dichte von Lösungen in Chinolin zwischen 14° und 100,2°: PATTERSON, FULTON, *Soc.* **127**, 2443. $[\alpha]_D^{18}$: +79,9° (Methanol; c = 2) (HAWORTH, JONES, *Soc.* **1927**, 2351); $[\alpha]_D$: +81° (Methanol; c = 6) (HI., *Soc.* **1926**, 354); $[\alpha]_{546}^{14,4}$: +129,4° (Chinolin; p = 5,5) (P., F.). Rotationsdispersion der Lösung in Chinolin zwischen 0° und 99,6° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., F.

d(+)-α-Oxy-α'-acetoxy-bernsteinsäure-dimethylester, d(+)-Acetylweinsäure-dimethylester $C_8H_{12}O_7$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben wenig Diacetylweinsäuredimethylester bei der Einw. der berechneten Menge Acetylchlorid auf Weinsäuredimethylester in Essigsäuremethylester (FREUDENBERG, BRAUNS, *B.* **55**, 1348) oder in Benzol (WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1693). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 82,4° (W., N.), 83—84° (F., B.). D_4^t zwischen 87,2° (1,2131) und 144,5° (1,1503): W., N. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 85,2° und 140,8° für λ = 435 bis 670,8 mμ: W., N. $[\alpha]_D^{24}$: +7,6° (Wasser; p = 8) (F., B.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Äther, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Ligroin (F., B.). — Bei der Einw. von Thionylchlorid in Pyridin und Chloroform entsteht das Dimethylester-acetat der linksdrehenden β-Chlor-äpfelsäure I (S. 286) (F., B., *B.* **55**, 1349).

d(—)-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-dimethylester, d(—)-Diacetylweinsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_8$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 511). *B.* Aus Weinsäuredimethylester durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid (SKRABAL, MEHR, *M.* **43**, 651); durch 3-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid, zuletzt auf Siedetemperatur (WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1694) oder durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (AUSTIN, *Soc.* **1928**, 1827). — F: 103° (S., M.; AU.), 106,5° (W., N.). D_4^t zwischen 113° (1,1407) und 181° (1,0575): W., N. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 107,3° und 178,3° für λ = 445,5—670,8 mμ: W., N. $[\alpha]_D^{20}$: —17,9° (Aceton; c = 25) (AU., *Soc.* **1928**, 1829). Rotationsdispersion in Aceton bei 20° für λ = 515,4—670,8 mμ: AU., *Soc.* **1928**, 1829. 100 g 93,8%iger Alkohol lösen bei 0° 0,0378 g, bei 15° 2,14 g, bei 25° 7,025 g und bei 40° 16,65 g; 100 g Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 0,2° 1,6 g, bei 15,0° 3,73 g, bei 25,0° 5,4 g und bei 37,2° 9,16 g (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1770). Sehr leicht löslich in Aceton (AU., *Soc.* **1928**, 1827). Thermische Analyse des binären Systems mit Diacetyltraubensäure-dimethylester s. bei diesem (S. 336). — Geschwindigkeit der Verseifung in alkal. Lösung bei 25°: SK., M., *M.* **43**, 651.

d(—)-α.α'-Dipropionyloxy-bernsteinsäure-dimethylester, d(—)-Dipropionylweinsäure-dimethylester $C_{12}H_{18}O_8$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 511). Viscosität bei 40°: 0,3411 g/cmsec (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1117). Sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1773). Thermische Analyse des binären Systems mit Dipropionyltraubensäure-dimethylester s. bei diesem (S. 337).

d(+)-Weinsäuremonoäthylester, d(+)-Monoäthyltartrat $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 512). Das Kaliumsalz gibt bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung an einer Platinanode Weinsäure, saures Kaliumtartrat und Weinsäurediäthylester neben Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Kaliumformiat, Äthylformiat, Essigsäure, Äthylacetat, Brenztraubensäure und sehr geringen Mengen Oxalsäure (VANZETTI, MANCA, *G.* **56**, 116). Elektrolyse des Bariumsalzes: V., M., *G.* **56**, 115. — $KC_6H_9O_6$ (H 512). Dichte wäßr. Lösungen bei ca. 15°: V., M., *G.* **56**, 115. — $Ba(C_6H_9O_6)_2$ (H 512). Dichte der 44,9%igen wäßrigen Lösung bei etwa 15°: V., M. — Komplexe Wismutverbindung. Amorph. Wirkung auf Mäusespirochäten: BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3; *C.* **1927** II, 1729.

d-α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure-monoäthylester, d-O.O-Diäthyl-weinsäure-monoäthylester $C_{10}H_{18}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei teilweiser Verseifung des Diäthylesters (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45**, 28; *C.* **1925** II, 1595). — Das Kaliumsalz liefert bei der Elektrolyse α-Äthoxy-β-oxo-propionsäure-äthylester sowie Äthylalkohol, Formaldehyd, Ameisensäure, Äthylformiat, Oxalsäure und Diäthyloxalat.

d(+)-Weinsäurediäthylester, d(+)-Diäthyltartrat $C_8H_{14}O_6$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 512; E I 177). *Darstellung* aus Weinsäure durch Erhitzen mit Alkohol: RODGER, BRAME, *Soc.* **73** [1898], 302; LOWRY, CUTTER, *Soc.* **121**, 534; durch Erhitzen mit 1%iger alkoholischer Salzsäure nach E. FISCHER, SPEYER (*B.* **28** [1895], 3255): HULTMAN, DAVIS, CLARKE, *Am. Soc.* **43**, 369; AGUIRRECHE, *An. Soc. españ.* **23**, 415; *C.* **1926** I, 877; durch Sättigen der Lösung in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff: PATTERSON, *Soc.* **79** [1910], 168; PA., THOMSON, *Soc.* **1929**, 1896 Anm.; vgl. jedoch LO., CU., *Soc.* **121**, 534; durch Destillation mit Alkohol und Toluol in Gegenwart geringer Mengen Salzsäure: SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 150; *C.* **1928** I, 1643; durch Destillation mit überschüssigem Alkohol bei Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure: WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 61, 66; *C.* **1920** I, 817. — Zur Reinigung wird mehrmals unter einem Druck von weniger als 0,1 mm destilliert (LO., CU., *Soc.* **121**, 536).

Hygroskopische Krystalle. Ist vielleicht dimorph (LOWRY, CUTTER, *Soc.* **121**, 539). E: 18,7° (LOWRY, CUTTER, *Soc.* **121**, 536); ein im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes Präparat erstarrt bei 12,7° (LO., CU., *Soc.* **121**, 536, 539). Destilliert im Hochvakuum bei 98—110° Badtemperatur (LO., CU.); Kp_4: 138° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc.*

Japan **1927**, 150); Kp_{15}: 155—156° (WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1686); Kp_{18}: 162—163° (AGUIRRECHE, *An. Soc. españ.* **23**, 415; *C.* **1926** I, 877). D_4^{20}: 1,2028; D_4^{25}: 1,1980; $D_4^{34,6}$: 1,1895 (LOWRY, CUTTER, *Soc.* **121**, 540); D_4^{20}: 1,2056; D_4^{25}: 1,2006; D_4^{30}: 1,1957 (AGUIRRECHE, *An. Soc. españ.* **23**, 416); Dichten zwischen 0,2° ($D_4^{0,2}$: 1,2246) und 181,3° ($D_4^{181,3}$: 1,0386): WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1686, 1699; zwischen 18° (D_4^{18}: 1,2112) und 173,8° ($D_4^{173,8}$: 1,0553): CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1116. Viscosität bei 18°: 3,80, bei 40°: 0,45, bei 80°: 0,0571 g/cm sec (CA., *Soc.* **1929**, 1117); bei 20°: 2,217 g/cm sec (LOWRY, CUTTER, *Soc.* **121**, 541); zur Viscosität vgl. a. AG., *An. Soc. españ.* **23**, 417, 418. Oberflächenspannung bei 40°: 31,78, bei 80°: 31,37 dyn/cm (CA., *Soc.* **1929**, 1118). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 930,3 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 130; *C.* **1926** II, 2538).

$n_{643,8}^{20}$: 1,44481; n_D^{20}: 1,44677; $n_{579,0}^{20}$: 1,44722; $n_{546,1}^{20}$: 1,44873; $n_{508,6}^{20}$: 1,45082; $n_{480,0}^{20}$: 1,45269; $n_{467,8}^{20}$: 1,45331; $n_{435,9}^{20}$: 1,45659 (LOWRY, CUTTER, *Soc.* **121**, 542). Mechanisch erzwungene Doppelbrechung: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 11; *Phys. Z.* **25**, 572; *C.* **1925** I, 617. $[\alpha]_D^{20}$: +7,82° (unverdünnt) (LO., CU.). Rotationsdispersion bei 20° für λ = 386,0—670,7 mμ: LO., CU.; vgl. HUNTER, *Soc.* **123**, 1680; bei gewöhnlicher Temperatur für λ = 436—578 mμ: DE MALLEMANN, *C. r.* **173**, 476; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 24; zwischen 0,8° und 140° für λ = 447,2—643,8 mμ: WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1686; zwischen 120° und 173° für λ = 496,4—721,4 mμ: W., NI., *Soc.* **1928**, 1699. Drehungsvermögen in Lösung s. u. Elektrische Doppelbrechung bei 13°, 21° und 26,5°: DE M., *Ann. Physique* [10] **2**, 101. — Verteilung zwischen mit 50%iger Essigsäure vorgequollenen löslichen Acetylcellulosen und Wasser: KNOEVENAGEL, *Koll. Beih.* **13**, 235; *C.* **1921** III, 1002. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Formamid: LOWRY, CUTTER, *Soc.* **125**, 1466, 1469. Dichte wäßr. Lösungen bei 20°: KING, WAMPLER, *Am. Soc.* **44**, 1899. Dichte von Lösungen in Äthylenbromid bei 17° und 39,7° und in Zimtaldehyd zwischen 0° und 144°: PATTERSON, MOUDGILL, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **39**, 30; *C.* **1920** III, 130. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: KI., WA. $[\alpha]_D^{15}$: +11,2° (Glycerin-$\alpha.\alpha'$-dimethyläther [E II **1**, 590]; c = 13), +6,0° (Glycerintrimethyläther; c = 13) (GILCHRIST, PURVES, *Soc.* **127**, 2743, 2745). Beeinflussung des optischen Drehungsvermögens durch Molybdänsäure in wäßrigen und alkalischen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: DARMOIS, *C. r.* **176**, 1141; *Bl.* [4] **43**, 1226. Rotationsdispersion für λ = 436—578 mμ in wäßriger und alkoholischer Lösung, auch in Gegenwart von Calciumchlorid: DE MALLEMANN, *C. r.* **173**, 476; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 26. Rotationsdispersion für λ = 435,8—671,6 mμ in Äthylenbromid bei 17,7° und 39,7° und in Zimtaldehyd von 0—144°: PA., MOU. Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: COOPS, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 371; *C.* **1921** III, 617.

Über das Auftreten gelber bis grüner Färbungen bei der Destillation von Weinsäurediäthylester vgl. LOWRY, CUTTER, *Soc.* **121**, 537; PATTERSON, *Soc.* **121**, 1042; WOOD, NICHOLAS, *Soc.* **1928**, 1686. Durch Erwärmen von Weinsäurediäthylester mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad erhält man Chlorfumarsäuremono- und diäthylester, Dichlormaleinsäureanhydrid und wahrscheinlich optisch-aktiven $\alpha.\alpha'$-Dichlor-bernsteinsäure-diäthylester (PATTERSON, TODD, *Soc.* **1929**, 1769). Liefert in Chloroform + Pyridin bei Einw. von 1 Mol Thionylchlorid, zuletzt bei 110°, den Diäthylester der linksdrehenden β-Chlor-äpfelsäure I (S. 286) neben geringen Mengen linksdrehendem Thionylweinsäurediäthylester

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad O\cdot SO\cdot O \end{array}$$

(E I **19**, 818) (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 513).

Beim Behandeln mit Hydroxylamin in Alkohol entsteht im Gegensatz zu älteren Angaben (H 514, Z. 1 v. o.) d(+)-Tartramhydroxamsäure (S. 333) (GUILLAUMIN, *C. r.* **178**, 1986). Geschwindigkeit der Veresterung der alkoh. Hydroxylgruppen des Weinsäurediäthylesters durch Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure in Benzol bei 120°: PETRENKO-KRITSCHENKO, Mitarb., *B.* **61**, 851; Ж. **61**, 29. Gibt mit Chlorameisensäureäthylester in Pyridin d(+)-O.O-Dicarbäthoxy-weinsäure-diäthylester; bei Ersatz des Pyridins durch Natrium bildet sich O.O-Dicarbäthoxy-traubensäure-diäthylester (ALLPRESS, MAW, *Soc.* **125**, 2263). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase und Leberlipase in Gegenwart von Phosphatpuffer von p_H 7,0 bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* **20**, 535. — Gravimetrische Bestimmung von Weinsäure in Weinsäurediäthylester als Calciumtartrat: FRANÇOIS, LORMAND, *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 204; *C.* **1925** I, 2345.

Komplexe Wismutverbindung. Amorph. Wirkung auf Mäusespirochäten: BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3; *C.* **1927** II, 1729.

d(+)-$\alpha.\alpha'$-Diäthoxy-bernsteinsäure-diäthylester, d(+)-O.O-Diäthyl-weinsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 514). *B.* Zur Bildung aus Weinsäurediäthylester, Äthyljodid und Silberoxyd vgl. FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45**, 28; *C.* **1925** II, 1595. — Kp_{11}: 138—139°. $[\alpha]_D^{18}$: +93,7° (unverdünnt).

d(+)-α-Oxy-α'-acetoxy-bernsteinsäure-diäthylester, d(+)-Acetylweinsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 514). Zur Dar-

stellung nach McCrae, Patterson (*Soc.* 77, 1100) vgl. Wood, Nicholas, *Soc.* **1928**, 1687. — D_4^t zwischen 14,3° (1,1876) und 94,5° (1,1078): W., N. $[\alpha]_D^{31,2}$ +11,6° (unverdünnt) (W., N.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 17,5° und 94,5°: W., N., *Soc.* **1928**, 1687, 1709.

d(+)-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-diäthylester, d(+)-Diacetylweinsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 514; E I 178). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf Weinsäurediäthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Austin, *Soc.* **1928**, 1827). — Krystalle (aus Ligroin). F: 67° (Au.), 67,7° (korr.) (Wood, Nicholas, *Soc.* **1928**, 1688). Kp_{10-11}: 163° (W., N.); Kp_{17}: 179° (Au.); Kp_{30}: 193°; Kp_{764}: 296° (Campbell, *Soc.* **1929**, 1115). D_4^{68}: 1,1149; $D_4^{116,1}$: 1,0627; $D_4^{149,9}$: 1,0274; $D_4^{182,4}$: 0,9934 (W., N.); D_4^{80}: 1,1065 (C., *Soc.* **1929**, 1116). Viscosität bei 80°: 0,0656 g/cmsec (C., *Soc.* **1929**, 1117). Oberflächenspannung bei 80°: 27,47 dyn/cm (C., *Soc.* **1929**, 1118). $[\alpha]_D^{67,6}$: +4,85° (unverdünnt) (W., N.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 74,1° und 162,8° für λ = 435,9—670,8 mμ: W., N., *Soc.* **1928**, 1688, 1710. 100 g Alkohol lösen bei 0,9° 6,03, bei 15,0° 13,8, bei 24,2° 38,1, bei 38,9° 178 g (Findlay, Campbell, *Soc.* **1928**, 1773). Thermische Analyse des binären Systems mit Diacetyltraubensäure-diäthylester s. bei diesem (S. 337). Zum optischen Drehungsvermögen der Gemische mit Äthylenbromid und Phenol vgl. Deutschmann, *Ph. Ch.* **95**, 392, 404. Rotationsdispersion einer Lösung in Äther bei 20° für λ = 515,4—670,8 mμ: Austin, *Soc.* **1928**, 1829.

d(+)-α.α'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-bernsteinsäure-diäthylester, d(+)-O.O-Dicarbäthoxy-weinsäure-diäthylester $C_{14}H_{22}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Weinsäurediäthylester in Pyridin (Allpress, Maw, *Soc.* **125**, 2263). — Gelbes Öl. $Kp_{0,4}$: 173—174°. $[\alpha]_D$: +14,9° (Alkohol; c = 3).

d(+)-Weinsäuredipropylester, d(+)-Dipropyltartrat $C_{10}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 516; E I 178). *Darst.* Durch Destillation von Weinsäure mit Propylalkohol in Gegenwart von Calciumchlorid (Austin, *Soc.* **1928**, 1832). Man kocht Weinsäure mit Propylalkohol unter Abdestillieren des gebildeten Wassers und erhitzt den rohen Monopropylester mit 98%igem Propylalkohol im Autoklaven auf 160° (Lowry, Cutter, *Soc.* **121**, 535). — Kp_{12}: 174° (Campbell, *Soc.* **1929**, 1115); Kp_{17}: 177° (Au.); Kp_{765}: 297° (Ca.). D_4^t zwischen 18° (1,1361) und 80° (1,0819): Ca.; D_4^{20}: 1,1186 (Au.). Viscosität bei 18°: 2,0760, bei 40°: 0,3587, bei 80°: 0,0524 g/cmsec (Ca.). Oberflächenspannung bei 40°: 28,96, bei 80°: 27,10 dyn/cm (Ca., *Soc.* **1929**, 1118). n_α^{18}: 1,4447; n_β^{18}: 1,4532 (Ca.). $[\alpha]_D^{14}$: +11,7° (unverdünnt) (Ca., *Soc.* **1929**, 1119). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° für λ = 510,5—670,8 mμ: Au.

d(+)-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-dipropylester, d(+)-Diacetylweinsäure-dipropylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ (H 517). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf Weinsäuredipropylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Austin, *Soc.* **1928**, 1828). — Kp_{10}: 181°. D_4^{20}: 1,1114. $[\alpha]_D$: +11,0° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° für λ = 520,9—670,8 mμ: Au., *Soc.* **1928**, 1830.

d(+)-Weinsäuremonoisopropylester, d(+)-Monoisopropyltartrat $C_7H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Komplexe Antimonverbindung $SbC_7H_{11}O_7 + 1{,}5H_2O$. Zur Formulierung als Komplexsalz vgl. Reihlen, Hezel, *A.* **487** [1931], 218. *B.* Beim Kochen von Silberantimonyltartrat mit Isopropyljodid in Isopropylalkohol (Christiansen, Norton, *Am. Soc.* **47**, 880). Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser (Ch., N.). Die wäßr. Lösung ist schwach sauer gegen Kongorot (Ch., N.). Trypanocide Wirkung: Ch., N.

d(+)-Weinsäurediisopropylester, d(+)-Diisopropyltartrat $C_{10}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 517; E I 178). *B.* Durch Destillation von Weinsäure mit Isopropylalkohol in Gegenwart von Calciumchlorid (Austin, *Soc.* **1928**, 1832). — Kp_{12}: 152° (Au.); Kp_{13}: 154°; Kp_{765}: 275° (Campbell, *Soc.* **1929**, 1115). D_4^{18}: 1,1274 (Ca.); D_4^{20}: 1,1136 (Au.); D_4^{40}: 1,1057; D_4^{80}: 1,0724 (Ca.). Viscosität bei 18°: 7,6161, bei 40°: 0,5716, bei 80°: 0,0643 g/cmsec (Ca., *Soc.* **1929**, 1117). Oberflächenspannung bei 40°: 28,40, bei 80°: 26,27 dyn/cm (Ca.). n_α^{18}: 1,4385; n_β^{18}: 1,4467 (Ca.). $[\alpha]_D^{14}$: +15,7° (unverdünnt) (Ca., *Soc.* **1929**, 1119). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° für λ = 510,5 mμ bis 670,8 mμ: Au., *Soc.* **1929**, 1833.

d(+)-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-diisopropylester, d(+)-Diacetylweinsäure-diisopropylester $C_{14}H_{22}O_8 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 517). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf Weinsäurediisopropylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Austin, *Soc.* **1928**, 1828). — F: 31,4°. Kp_{11}: 167°. $[\alpha]_D^{20}$: +8,6° (Äther; c = 25). Rotationsdispersion in Äther bei 20° für λ = 520,9—670,8 mμ: Au., *Soc.* **1928**, 1830.

d(+)-Weinsäuremonobutylester, d(+)-Monobutyltartrat $C_8H_{14}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. — Komplexe Antimonverbindung $SbC_8H_{13}O_7$(?). Zur Zusammensetzung und Formulierung vgl. CHRISTIANSEN, NORTON, *Am. Soc.* **47**, 880; REIHLEN, HEZEL, *A.* **487** [1931], 218. *B.* Beim Kochen von Silberantimonyltartrat mit Butyljodid in Butylalkohol (CH., N.). Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung ist schwach sauer gegen Kongorot (CH., N.). Trypanocide Wirkung: CH., N.

d(+)-Weinsäuredibutylester, d(+)-Dibutyltartrat $C_{12}H_{22}O_6$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 518; E I 178). *B.* Durch Destillation von Weinsäure mit Butylalkohol (AUSTIN, *Soc.* **1928**, 1832). — F: 21,8° (AU.). Kp_5: 175° bis 177° (PENFOLD, GRANT, *Perfum. essent. Oil Rec.* **17**, 253; *C.* **1926** II, 2458; **1927** II, 754), Kp_{11}: 182° (AU.); Kp_{14}: 186°; Kp_{765}: 320° (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1115). D_{15}^{15}: 1,0924 (P., G.); D_4^{18}: 1,0886; D_4^{40}: 1,0765; D_4^{80}: 1,0392 (CA.); D_4^{20}: 1,0909 (AU.). Viscosität bei 18°: 1,0587, bei 40°: 0,2532, bei 80°: 0,0455 g/cm sec (CA., *Soc.* **1929**, 1117). Oberflächenspannung bei 40°: 28,73 dyn/cm, bei 80°: 27,20 dyn/cm (CA.). n_α^{18}: 1,4455; n_β^{18}: 1,4544 (CA.); n_D^{20}: 1,4451 (P., G.). Zum Absorptionsspektrum im Ultrarot vgl. LECOMTE, *C. r.* **178**, 1700. $[\alpha]_D^{18}$: +10,1°, nach monatelangem Aufbewahren +8,9° (unverdünnt) (CA., *Soc.* **1929**, 1119). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° für λ = 515,4—670,8 mμ: AU., *Soc.* **1928**, 1833. — Keimtötende Wirkung: P., G. Verwendung von technischem Dibutyltartrat (zur Zusammensetzung vgl. FRANÇOIS, LORMAND, *J. Pharm. Chim.* [8] **1** [1925], 204) als Weichhaltungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 202, 231, 232; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 243. — Gravimetrische Bestimmung von Weinsäure in technischem Weinsäuredibutylester als Calciumtartrat: FR., LO., *J. Pharm. Chim.* [8] **1**, 205; *C.* **1925** I, 2345.

d(+)-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-dibutylester, d(+)-Diacetylweinsäuredibutylester $C_{16}H_{26}O_8$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 518). *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf Weinsäuredibutylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (AUSTIN, *Soc.* **1928**, 1828). — Kp_{15}: 205°. D_4^{20}: 1,0823. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° für λ = 397,1—670,8 mμ: AU., *Soc.* **1928**, 1830.

d(+)-Weinsäurediisobutylester, d(+)-Diisobutyltartrat $C_{12}H_{22}O_6$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 518; E I 178). *B.* Durch Destillation von Weinsäure mit Isobutylalkohol ohne Zusatz (AUSTIN, *Soc.* **1928**, 1832) oder bei Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 61, 66; *C.* **1920** I, 817). — F: 66° (AU.), 67,5° (W., B.), 70° (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1114). Kp_{11}: 171° (AU.); Kp_{13}: 195° (CA.); Kp_{25}: 199° (W., B.); $Kp_{768,5}$: 311° (CA.). Viscosität bei 80°: 0,0640 g/cm sec (CA., *Soc.* **1929**, 1117). Oberflächenspannung bei 80°: 24,17 dyn/cm (CA.). 100 g Alkohol lösen bei 0° 35,0, bei 18° 50,7, bei 25° 58,4 g (CA., *Soc.* **1929**, 1121). Thermische Analyse des binären Systems mit l(−)-Weinsäurediisobutylester (Eutektikum bei 53,4° und 32,8 Gew.-% l-Weinsäurediisobutylester): CA., *Soc.* **1929**, 1120. $[\alpha]_D^{18}$: +13,6° (Alkohol; c = 37) (CA., *Soc.* **1929**, 1119); $[\alpha]_D^{20}$ +14,4° (Äther; c = 25) (AU.). Rotationsdispersion einer Lösung in Äther bei 20° für λ = 386,0—670,8 mμ: AU. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase und Leberlipase in Gegenwart von Phosphatpuffer von p_H 7,0 bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* **20**, 535.

d(+)-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-diisobutylester, d(+)-Diacetylweinsäurediisobutylester $C_{16}H_{26}O_8$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 518; E I 178). *B.* Aus Weinsäurediisobutylester und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (AUSTIN, *Soc.* **1928**, 1828). — Kp_{13}: 193°. D_4^{20}: 1,0816. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° für λ = 407,6—670,8 mμ: AU., *Soc.* **1928**, 1831.

d(+)-Weinsäurediisoamylester, d(+)-Diisoamyltartrat $C_{14}H_{26}O_6$ = $C_5H_{11}\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ (E I 179). *Darst.* Durch Destillation von Weinsäure mit überschüssigem Isoamylalkohol bei Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure (WUYTS, BAILLEUX, *Bl. Soc. chim. Belg.* **29**, 61, 66; *C.* **1920** I, 817). — Kp_{17}: 205—208° (W., B.). D_0^{20}: 1,0657 (W., B.). Viscosität bei 18°: 1,9851, bei 40°: 0,4093, bei 80°: 0,0586 g/cm sec (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1117). Oberflächenspannung bei 40°: 26,90, bei 80°: 24,90 dyn/cm (CA.). n_α^{18}: 1,4440; n_β^{18}: 1,4544 (CA.). Zum Absorptionsspektrum im Ultrarot vgl. LECOMTE, *C. r.* **178**, 1700. — Verwendung als Weichhaltungsmittel: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 203, 231, 232; H. GNAMM, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel [Stuttgart 1941], S. 243.

[d-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure]-di-[d-octyl-(2)]-ester, O.O-Dimethyl-[d-weinsäure]-di-[d-octyl-(2)]-ester $C_{22}H_{42}O_6$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine

Mischung aus d(+)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure und d-Octanol-(2) bei 80—90° (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 2582, 2589). — Kp_5: 202°. $[\alpha]_{546}^{17}$: +74,7° (unverdünnt); $[\alpha]_{546}^{18}$: +61,9° (Tetrachloräthan; c = 5); $[\alpha]_{546}^{18}$: +77,1° (Alkohol; c = 5); $[\alpha]_{546}^{11,5}$: +93,4° (2-Nitro-toluol; c = 5).

[d-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure]-di-[l-octyl-(2)]-ester, O.O-Dimethyl [d-weinsäure]-di-[l-octyl-(2)]-ester $C_{22}H_{42}O_6$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)$ $CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 2582, 2589). — Kp_4: 196°. D^t zwischen 0° (0,9794) und 147,5° (0,8649): P., B., *Soc.* **125**, 2586. $[\alpha]_{546}^t$ der unverdünnten Substanz zwischen 0° (+48,3°) und 147,5° (+51,0°): P., B. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol, Tetrachloräthan und 2-Nitro-toluol zwischen 0° und 147° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., B. Dichten alkoh. Lösungen (p = 6) zwischen 11,5° und 52,8°: P., B.

d(+)-Weinsäuremonoamid, d(+)-Tartramidsäure $C_4H_7O_5N$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 520; E I 179). Krystallographisches: JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 66; *C.* **1926** II, 200. F: 172° (J.). — $Al(OH)(C_4H_5O_5N)$(?). *B.* Beim Einengen einer wäßr. Lösung von d(+)-Tartramid und Aluminiumhydroxyd auf dem Wasserbad (GOLDMAN, *Bio. Z.* **133**, 464). Krystalle (aus Wasser).

d(+)-Weinsäurediamid, d(+)-Tartramid $C_4H_8O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 520; E I 179). F: 194° (GOLDMAN, *Bio. Z.* **133**, 464), 208,5—209° (Zers.) (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 999). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 427,6 kcal/Mol (C., V.). Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: C., *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 371; *C.* **1921** III, 617. — Wird durch methylalkoh. Kalilauge nicht racemisiert (MCKENZIE, SMITH, *Soc.* **121**, 1360). Beim Einengen einer Lösung von d(+)-Tartramid und Aluminiumhydroxyd in Wasser auf dem Wasserbad erhält man ein basisches Aluminiumsalz der d(+)-Tartramidsäure (G.).

d(+)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-diamid, d(+)-O.O-Dimethyl-tartramid $C_6H_{12}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 520). Nadeln (durch Sublimation im Vakuum). Wird bei raschem Erhitzen bei ca. 245° dunkel und schmilzt teilweise unter Zersetzung bei 269° (HIRST, *Soc.* **1926**, 355; vgl. HAWORTH, HI., LEARNER, *Soc.* **1927**, 2435; HA., HI., MILLER, *Soc.* **1927**, 2440). $[\alpha]_D$: +95° (Wasser; c = 0,8) (HI.), +97° (Wasser; c = 0,4) (HA., HI., L.). Veränderungen der optischen Drehung bei der Einw. von alkoh. Kalilauge: MCKENZIE, SMITH, *Soc.* **121**, 1361.

d(+)-α.α'-Diäthoxy-bernsteinsäure-diamid, d(+)-O.O-Diäthyl-tartramid $C_8H_{16}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle. F: 241—242° (Zers.) (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45**, 28; *C.* **1925** II, 1595). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

d(+)-Weinsäure-amid-hydroxylamid, d(+)-Tartramhydroxamsäure $C_4H_8O_5N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von überschüssigem Hydroxylamin auf Diäthyltartrat in Alkohol (GUILLAUMIN, *C. r.* **178**, 1986). — Krystalle. F: ca. 170—172° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in kaltem Wasser nur langsam auf. Zeigt Mutarotation; Endwert $[\alpha]_D^{18}$: +96,5° (Wasser; c = 3). Schwache Säure, die in Gegenwart von Glycerin mit Phenolphthalein titrierbar ist. — Reduziert Fehlingsche Lösung, Permanganat-Lösung und ammoniakalische oder saure Silbernitrat-Lösung. Gibt ein Tetraacetylderivat (F: 105°) und ein Tribenzoylderivat (F: 203°).

d-Weinsäure-dihydrazid $C_4H_{10}O_4N_4$ = $H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 520; E I 179). Prismen (aus Alkohol). F: 186°; zersetzt sich bei 188° (FRANZEN, KAISER, *H.* **129**, 87). Löslich in ca. 1400 Tln. Alkohol

b) ***l(—)-Weinsäure*** $C_4H_6O_6$ = $HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}$—$\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$ (H 520; E I 180). *B.* Über Bildung von l-Weinsäure bei der Spaltung von dl-Weinsäure mit Hilfe optisch-aktiver Basen s. bei dl-Weinsäure (S. 335). Beim Umkrystallisieren von saurem dl-weinsaurem Kalium aus einer wäßr. Lösung von d-Äpfelsäure scheidet sich ein Gemisch von saurem l-weinsaurem Kalium und saurem dl-weinsaurem Kalium ab (MCKENZIE, PLENDERLEITH, WALKER, *Soc.* **123**, 2877). Durch längeres Kochen einer wäßr. Lösung von rechtsdrehender β-Chlor-äpfelsäure I (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 483). Aus l-Weinsäuredialdehyd-α-bis-phenylhydrazon (Syst. Nr. 2004; erstes Ausgangsmaterial d-Zuckersäurediamid) durch Erwärmen mit Benzaldehyd und 50%igem Alkohol und Oxydation des neben dem Monophenylhydrazon gebildeten Aldehyds mit Bromwasser im Rohr bei 50° (BERGMANN, *B.* **54**, 2657).

Röntgenogramm: BECKER, JANCKE, *Ph. Ch.* **99**, 264; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913 bis 1928], 669. Spezifische Wärme zwischen 0° und 100°: 0,3281 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 205). Viscosität und Oberflächenspannung wäßr. Lösungen der Gemische von l-Weinsäure mit Coniinhydrochlorid, Serumalbumin und Gelatine: KEESER, *Ar. Pth.* **129**, 242, 245; *C.* **1928** II, 2167. Grenzflächenspannung wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration gegen Toluol, Paraffin und Lösungen von Campher in Benzol: PENNYCUICK, *Am. Soc.* **44**, 1134. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 71; Ж. **60**, 109; durch Eisen(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 526. Einfluß auf die Quellung von Gelatine durch Wasser: K., *Ar. Pth.* **129**, 247. Änderung der optischen Drehung in wäßr. Lösung durch Calciumchlorid und andere Neutralsalze: DE MALLEMANN, *C. r.* **173**, 477; *J. Phys. Rad.* [6] **4** [1923], 23. Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: COOPS, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 370; *C.* **1921** III, 617. — Liefert beim Behandeln mit Aceton in Gegenwart von Zinkchlorid eine Diacetonverbindung (Syst. Nr. 3012) (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **60**, 489). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 969. Reduktion von Methylenblau durch l-Weinsäure in Gegenwart von Muskulatur verschiedener Tiere: LEHMANN, *Skand. Arch. Physiol.* **42**, 270; *C.* **1923** I, 209. Über die biochemische Umwandlung von l-Weinsäure in Milchsäure in der Leber des normalen oder pankreasdiabetischen Hundes vgl. NARITA, *Bio. Z.* **164**, 250, 254.

Ammonium-l-tartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 408, 411, 467, 493. — Natrium-l-tartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 850. — Saures Kalium-l-tartrat $KC_4H_5O_6$. Krystalle (aus Wasser). Drehung in salzsaurer Lösung: BERGMANN, *B.* **54**, 2657. — Kupfer-l-tartrat. Absorption der Lösungen in verd. Kalilauge bei 546 mμ: GHEORGHIU, *C. r.* **189**, 1261. — Calcium-l-tartrat $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$. 1 l Wasser löst bei 20° 0,249 g wasserhaltiges Salz (FRANÇOIS, LORMAND, *J. Pharm. Chim.* [7] **28** [1923], 438).

l(—)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure, l(—)-O.O-Dimethyl-weinsäure $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 180). $[\alpha]_{546}^{16}$: —86,9° (Wasser; c = 2) (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 2582). — $BaC_6H_8O_6 + 5(?)H_2O$. $[\alpha]_D$: —25,2° (Wasser; c = 1) (WREN, HUGHES, *Soc.* **125**, 1742).

l(—)-Weinsäuredimethylester, l(—)-Dimethyltartrat $C_6H_{10}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 521; E I 180). Geschwindigkeit der Verseifung in alkal. Lösung bei 25°: SKRABAL, HERMANN, *M.* **43**, 637.

l(—)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester, l(—)-O.O-Dimethyl-weinsäure-dimethylester $C_8H_{14}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 181). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure auf das γ-Lacton der 2.3.5-Trimethyl-d-arabonsäure bei 95—100° (HAWORTH, HIRST, LEARNER, *Soc.* **1927**, 2435). Flüssigkeit. $Kp_{0,07}$: 83° (HA., JONES, *Soc.* **1927**, 2351). n_D^{16}: 1,4345; $[\alpha]_D^{16}$: —78,8° (Methanol; c = 3) (HA., JO.).

l(—)-Weinsäurediäthylester, l(—)-Diäthyltartrat $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 181). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Gegenwart von Phosphatpuffer von p_H 7,0 bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* **20**, 535.

l(—)-Weinsäurediisobutylester, l(—)-Diisobutyltartrat $C_{12}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 181). Thermische Analyse des Systems mit d-Weinsäurediisobutylester (Eutektikum bei 53,4° und 32,8 Gew.-% l-Weinsäurediisobutylester): CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1120. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase und Leberlipase in Gegenwart von Phosphatpuffer von p_H 7,0 bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* **20**, 535.

[l-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure]-di-[d-octyl-(2)]-ester, O.O-Dimethyl-[l-weinsäure]-di-[d-octyl-(2)]-ester $C_{22}H_{42}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von l(—)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure und d-Octanol-(2) bei 80—90° (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 2589). — Kp_4: 194°. α_{546}^{17}: —46,6° (unverdünnt); $[\alpha]_{546}^{16}$: —53,0° (Alkohol; c = 5); $[\alpha]_{546}^{20}$: —79,2° (2-Nitro-toluol; c = 5), —40,4° (Tetrachloräthan; c = 5).

[l-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure]-di-[l-octyl-(2)]-ester, O.O-Dimethyl-[l-weinsäure]-di-[l-octyl-(2)]-ester $C_{22}H_{42}O_6 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 2582, 2587). — Kp_4: 190°. D^t zwischen 0° (0,9764) und 147,5° (0,8613): P., B., *Soc.* **125**, 2587. $[\alpha]_{546}$ der unverdünnten Substanz zwischen 0° (—77,5°) und 147,5° (—69,65°): P., B. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol, 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan und 2-Nitro-toluol zwischen 0° und 147,5° für λ = 435,8 bis 671,6 mμ: P., B. Dichte alkoh. Lösungen (p = 6) zwischen 13° und 47°: P., B.

l(—)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-diamid, l(—)-O.O-Dimethyl-tartramid $C_6H_{12}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l(—)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester und methylalkoholischem Ammoniak (HAWORTH, JONES, *Soc.* **1927**, 2352; HA., HIRST, LEARNER, *Soc.* **1927**, 2435). — F: 270° nach Verfärbung bei etwa 250° (HA., J.; HA., HI., L.). $[\alpha]_D^{18}$: —94° (Wasser; c = 0,9) (HA., HI., L.).

c) ***Inaktive spaltbare Weinsäure, dl-Weinsäure, Traubensäure*** $C_4H_6O_6$ =

$$HO_2C\cdot\overset{OH}{\underset{H}{C}}——\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H + HO_2C\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}——\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$$

(H 520; E I 181). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1 Mol Glycerin mit 3 Mol Hydrazin im Rohr auf 190—250° (E. MÜLLER, KRAEMER-WILLENBERG, *B.* **57**, 582). Bei der Oxydation von inaktivem, nicht spaltbarem Inosit mit einer 3 Atomen Sauerstoff entsprechenden alkalischen Permanganat-Lösung (S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *Helv.* **12**, 1180; *C. r.* **188**, 1297). Das Calciumsalz entsteht neben anderen Produkten bei mehrtägigem Behandeln von Calcium-d-gluconat mit Wasserstoffperoxyd bei 37° in Gegenwart von Calciumcarbonat (BERNHAUER, NISTLER, *Bio. Z.* **205**, 239). Neben d-Weinsäure und Oxalsäure durch Oxydation von d-Zuckersäure mit Permanganat in alkal. Lösung in der Kälte (BEHREND, GREINERT, *A.* **429**, 159). Zur Bildung durch Oxydation von Schleimsäure mit Permanganat in kalter alkalischer Lösung (E. FISCHER, CROSSLEY, *B.* **27**, 397) vgl. BE., GR., *A.* **429**, 157. Durch Einw. von salpetriger Säure auf dl-α.α'-Diamino-bernsteinsäure (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* **59**, 487) und auf Para-α'-amino-α-oxy-bernsteinsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 289). Bei längerem Kochen von inakt. trans-Oxido-bernsteinsäure mit Wasser oder verd. Natronlauge entstehen Traubensäure und Mesoweinsäure ungefähr im Verhältnis 1:1,7 (KUHN, EBEL, *B.* **58**, 931); bei entsprechender Behandung von cis-Oxidobernsteinsäure bildet sich Traubensäure als Hauptprodukt (KUHN, E., *B.* **58**, 932). — Darstellung durch Kochen von d-Weinsäure mit Kalilauge: COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 987; durch Erwärmen von Fumarsäure mit Natriumchlorat oder Kaliumchlorat in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Osmium(VIII)-oxyd auf 50°: MILAS, TERRY, *Am. Soc.* **47**, 1415.

Physikalische Eigenschaften. Röntgenogramm der wasserfreien Säure: ASTBURY, *Pr. roy. Soc.* [A] **104**, 219; *C.* **1924** I, 163; REIS, *Z. Kr.* **66**, 419; GERSTÄCKER, MÖLLER, REIS, *Z. Kr.* **66**, 425; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913—1928], 669; des Monohydrats: G., M., R., *Z. Kr.* **66**, 423; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913—1928], 670. F: 205° (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1769). Spezifische Wärme zwischen 0° und 100°: 0,3084 cal/g (PADOA, *G.* **52** II, 205). Verbrennungswärme der wasserfreien Traubensäure bei konstantem Volumen: 273,9 kcal/Mol (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 989; vgl. V., C., HARTMAN, *R.* **44**, 208). Zeigt keinen piezoelektrischen Effekt (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 253; *C.* **1929** I, 1893).

100 cm^3 einer bei 0° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 8,26 g (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 487); 100 g Alkohol lösen bei 0° 2,006, bei 15° 3,153, bei 25° 5,01 und bei 40° 6,299 g (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1769). Koagulierende Wirkung auf Eisen-hydroxyd- und Mastix-Sole: SCHILOW, *Ph. Ch.* **100**, 436, 439. Thermische Analyse der Gemische mit d-Weinsäure (Eutektikum bei 161,6° und 94,3 Gew.-% d-Weinsäure): F., C. Dichte und Viscosität wäßr. Lösungen bei 20°, 30°, 40° und 60°: HERZ, SCHELIGA, *Z. anorg. Ch.* **169**, 168. Grenzflächenspannung wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration gegen Toluol, Paraffin und Campher-Benzol-Lösungen: PENNYCUICK, *Am. Soc.* **44**, 1134. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 71; Ж. **60**, 109; K., W.-J., *B.* **61**, 488; an Aluminiumoxyd, Mangan(IV)-oxyd und Eisen(III)-oxyd: SCH., *Ph. Ch.* **100**, 429; an Aluminiumhydroxyd, Chrom(III)-hydroxyd und Eisen(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 526, 691, 929; an Torf: SCH., *Ph. Ch.* **100**, 432. Einfluß auf das Drehungsvermögen von wäßr. Ammoniumdimolybdänsäuremalat-Lösung: HONNELAITRE, *A. ch.* [10] **3**, 46. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 15°: REMESOW, *Bio. Z.* **207**, 77. Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: COOPS, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 370; *C.* **1921** III, 617. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1: $11,7\times10^{-4}$, der 2. Stufe k_2: $5,9\times10^{-5}$ (potentiometrisch ermittelt, unter Berücksichtigung der Ionen-aktivität) (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 488).

Chemisches und biochemisches Verhalten. Läßt sich in die opt.-akt. Komponenten zerlegen durch fraktionierte Krystallisation des sauren l-Menthylesters (WREN, HUGHES, *Soc.* **125**, 1741) oder des sauren l-Bornylesters (WREN, WILLIAMS, MYDDLETON, *Soc.* **117**, 196). Traubensäure kann ferner gespalten werden durch Kombination mit Benzyl-[d-α-phen-äthyl]-amin (PARCK, *Svensk kem. Tidskr.* **37**, 249; *C.* **1926** I, 620), mit d-1-Oxy-hydrind-amin-(2) und mit Cinchonin (READ, REID, *J. Soc. chem. Ind.* **47**, 9 T; *C.* **1928** I, 2398). Über Spaltung von Traubensäure durch akt. Äpfelsäure s. bei d-Weinsäure (S. 309) und l-Weinsäure (S. 333). — Bei der Destillation von Traubensäure mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom entwickelt sich Kohlendioxyd (VAN DER HAAR, *R.* **48**, 1171). Oxydation durch Permanganat

in saurer Lösung bei Siedetemperatur: WHITTIER, *Am. Soc.* **45**, 1395. Liefert beim Behandeln mit Aceton in Gegenwart von Zinkchlorid eine Verbindung $(CH_3)_2C\langle\begin{smallmatrix}O\cdot CH-HC\cdot O\\ O\cdot CO\quad OC\cdot O\end{smallmatrix}\rangle C(CH_3)_2$ (Syst. Nr. 3012) (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **60**, 489).

Traubensäure wird durch Saccharomyces pasteurianus II Hansen bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert; Rhizopus nigricans, Penicillium glaucum und Bac. Fitzianus zerstören hauptsächlich die d-Komponente (CONDELLI, *G.* **51** II, 310). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 969.

Salze der Traubensäure (Racemate).

Ammoniumracemate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 23: Ammonium [Berlin 1936], S. 407, 411, 468, 495, 521. — $NH_4C_4H_5O_6$. Zersetzt sich bei 200° (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 990, 992). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 340,2 kcal/Mol (C., V.). — Natriumracemate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 850. — $Na_2C_4H_4O_6$. Aus einem Gemisch der Natriumsalze von dl-Weinsäure und d-Weinsäure in Wasser wird nur das Salz der d-Weinsäure durch Aluminiumhydroxyd adsorbiert (DUMANSKI, JAKOWLEW, *Bl.* [4] **43**, 977). — Kupferracemat. Absorption der Lösungen in verd. Kalilauge bei 546 mμ: GHEORGHIU, *C. r.* **189**, 1261.

Magnesiumracemat $MgC_4H_4O_6+5H_2O$. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 27: Magnesium, Teil B [Berlin 1938], S. 343. Zur Bildung aus Traubensäure und Magnesiumcarbonat vgl. DUBOUX, CUTTAT, *Helv.* **4**, 745. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,403, bei 12,5° 0,582, bei 25° 0,826, bei 37,5° 1,095 g wasserfreies Salz (D., C., *Helv.* **4**, 760). — Calciumracemat $CaC_4H_4O_6+4H_2O$. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,0023, bei 12,5° 0,0034, bei 25° 0,0045, bei 37,5° 0,0056 g wasserfreies Salz (D., C., *Helv.* **4**, 746, 760). 1 l Wasser löst bei 20° 0,0493 g wasserhaltiges Salz (FRANÇOIS, LORMAND, *J. Pharm. Chim.* [7] **28** [1923], 438). — Strontiumracemat $SrC_4H_4O_6+4H_2O$ (H 526). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,0107, bei 12,5° 0,0202, bei 25° 0,0297, bei 37,5° 0,0392 g wasserfreies Salz (D., C., *Helv.* **4**, 747, 760). — Bariumracemat $BaC_4H_4O_6$ (H 526). Das wasserfreie Salz bleibt bei mehrtägigem Behandeln mit Wasser bei 0° und 38° unverändert (D., C., *Helv.* **4**, 748). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,0243, bei 12,5° 0,0284, bei 25° 0,0325, bei 37,5° 0,0366 wasserfreies Salz (D., C., *Helv.* **4**, 760). — Bleiracemat $PbC_4H_4O_6+4H_2O$. *B.* Aus Traubensäure und Bleiacetat in Wasser (D., C., *Helv.* **4**, 748). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,0038, bei 12,5° 0,002, bei 25° 0,0034, bei 37,5° 0,0066 g wasserfreies Salz (D., C., *Helv.* **4**, 760). — Antimonracemate. Geschwindigkeit der Auflösung von Antimon(III)-oxyd in wäßr. Traubensäure bei Zimmertemperatur und Natur der entstehenden Produkte: BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **27**, 481.

dl-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure, O.O-Dimethyl-traubensäure $C_6H_{10}O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von dl-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-diäthylester mit Barytwasser (WREN, HUGHES, *Soc.* **125**, 1742). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei ca. 168—171°. Ist in Wasser schwerer löslich als die optisch-aktiven Formen. Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation des Di-l-menthylesters in die optisch-aktiven Komponenten spalten.

Traubensäuredimethylester, Dimethylracemat $C_6H_{10}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 527; E I 182). Nadeln (aus Benzol); F: 70°; Tafeln (aus Chloroform); F: 87° (SKRABAL, HERMANN, *M.* **43**, 634). E: 89,7°; Kp_{14}: 155° (VERKADE, COOPS, *R.* **47**, 713). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 618,2 kcal/Mol (V., C., *R.* **47**, 712, 714), 617,6 kcal/Mol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 115, 130; *C.* **1926** II, 2538; vgl. dagegen V., C.). 100 g 93,8%iger Alkohol lösen bei 0° 16,30 g, bei 15° 20,88 g, bei 25° 29,2 g und bei 40° 55,82 g (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1770). Wärmetönung der Auflösung in Wasser: B., *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 132. Dichten und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 20°: B., *Ph. Ch.* [A] **141**, 115. — Geschwindigkeit der Verseifung in alkal. Lösung bei 25°: S., H., *M.* **43**, 638.

dl-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-dimethylester, Diacetyltraubensäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 527). Löslichkeit (Gramm in 100 g Lösungsmittel) in 93,8%igem Alkohol zwischen 0° (3,02) und 40° (37,4) und in Tetrachlorkohlenstoff zwischen 0,2° (2,18) und 37,2° (16,6): FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1770. Thermische Analyse des binären Systems mit O.O-Diacetyl-d(—)-weinsäure-dimethylester (Eutektikum bei 79° und 53,6 Gew.-% O.O-Diacetyl-(d—)-weinsäure-dimethylester): F., C.

dl-α.α'-Dipropionyloxy-bernsteinsäure-dimethylester, Dipropionyltraubensäure-dimethylester $C_{12}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 34,2° (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1773). Viscosität bei 40°: 0,3355 g/cm sec (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1117). Thermische Analyse des binären Systems mit O.O-Dipropionyl-(d—)-weinsäure-dimethylester (Eutektikum bei 24° und 75 Gew.-% O.O-Dipropionyl-d(—)-weinsäure-dimethylester): F., C.

Traubensäurediäthylester, Diäthylracemat $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 527; E I 182). Darstellung aus Traubensäure und alkoh. Salzsäure: AGUIRRECHE, *An. Soc. españ.* **23**, 415; *C.* **1926** I, 877; KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 503; CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1113. — Kp_{765}: 281° (C., *Soc.* **1929**, 1115); Kp_{14}: 158° (korr.) (K., W.-J., *B.* **61**, 503). D_4^t zwischen 18° (1,2058) und 80° (1,1585): C., *Soc.* **1929**, 1116. D_4^{20}: 1,2046; D_4^{25}: 1,1980 (A.); D_4^{80}: 1,1246 (K., W.-J., *B.* **61**, 503). Viscosität bei 18°: 2,5196 g/cm sec, bei 40°: 0,3499 g/cm sec, bei 80°: 0,0536 g/cm sec (C.). Viscosität zwischen 20° und 60°: A. Oberflächenspannung bei 40°: 30,71 dyn/cm, bei 80°: 30,28 dyn/cm (C.). $n_D^{17,5}$: 1,4449; $n_D^{19,5}$: 1,4438; $n_D^{64,5}$: 1,4246 (K., W.-J); n_D^{25}: 1,4457 (A.); n_α^{18}: 1,4453; n_β^{18}: 1,4546 (C.). Dispersion bei 20° und 64,5°: K., W.-J., *B.* **61**, 491. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: K., W.-J., *B.* **61**, 486, 492. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase und Leberlipase in Gegenwart von Phosphatpuffer von p_H 7,0 bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* **20**, 535.

dl-α.α'-Diacetoxy-bernsteinsäure-diäthylester, Diacetyltraubensäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 527). F: 48,3° (FINDLAY, CAMPBELL, *Soc.* **1928**, 1772). Kp_{764}: 297°; Kp_{22}: 180° (C., *Soc.* **1929**, 1115); Kp_{20}: 172° (F., C.). D_4^{80}: 1,1012; $D_4^{98,5}$: 1,0661 (C., *Soc.* **1929**, 1116). Viscosität bei 80°: 0,0460 g/cm sec (C., *Soc.* **1929**, 1117). Oberflächenspannung bei 80°: 27,57 dyn/cm (C.). 100 g Alkohol lösen bei 0,9° 16,15 g, bei 15,0° 53,2 g und bei 24,2° 146 g (F., C.). Thermische Analyse des binären Systems mit Diacetyl-d-weinsäure-diäthylester (Eutektikum bei 42,0° und 55,7 Gew.-% Diacetyl-d-weinsäure-diäthylester): F., C.

dl-α.α'-Bis-[carbäthoxy-oxy]-bernsteinsäure-diäthylester, O.O-Dicarbäthoxy-traubensäure-diäthylester $C_{14}H_{22}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei aufeinanderfolgender Umsetzung von d(+)-Weinsäurediäthylester mit Natrium und mit Chlorameisensäureäthylester (ALLPRESS, MAW, *Soc.* **125**, 2263). — $Kp_{0,6}$: 174—175°.

Traubensäuredipropylester, Dipropylracemat $C_{10}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Traubensäure und Propylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1113). — F: 25°. Kp_{765}: 286°; Kp_{11}: 167°. D_4^{18}: 1,1360; D_4^{40}: 1,1159; D_4^{80}: 1,0904. Viscosität bei 18°: 1,4861, bei 40°: 0,2965, bei 80°: 0,0461 g/cm sec. Oberflächenspannung bei 40°: 27,32, bei 80°: 25,32 dyn/cm. n_α^{18}: 1,4413; n_β^{18}: 1,4523.

Traubensäurediisopropylester, Diisopropylracemat $C_{10}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Traubensäure und Isopropylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1113). — F: 34°. Kp_{765}: 275°; Kp_{12}: 154°. D_4^t zwischen 18° (1,1214) und 100° (1,0467): C., *Soc.* **1929**, 1116. Viscosität bei 18°: 5,8243, bei 40°: 0,6150, bei 80°: 0,0647 g/cm sec. Oberflächenspannung bei 40°: 26,58, bei 80°: 25,70 dyn/cm. n_α^{18}: 1,4374; n_β^{18}: 1,4461.

Traubensäuredibutylester, Dibutylracemat $C_{12}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Traubensäure und Butylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1113). — Kp_{765}: 320°; Kp_{12}: 185°. D_4^{15}: 1,0890; D_4^{18}: 1,0879; D_4^{40}: 1,0741; D_4^{80}: 1,0382. Viscosität bei 18°: 0,9455, bei 40°: 0,2475, bei 80°: 0,0445 g/cm sec. Oberflächenspannung bei 40°: 28,36, bei 80°: 26,17 dyn/cm. n_α^{18}: 1,4451; n_β^{18}: 1,4568.

Traubensäurediisobutylester, Diisobutylracemat $C_{12}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Traubensäure und Isobutylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1113). — F: 58°. $Kp_{768,5}$: 311°; Kp_{13}: 195°. Viscosität bei 80°: 0,0595 g/cm sec. Oberflächenspannung bei 80°: 24,79 dyn/cm. 100 g Alkohol lösen bei 0° 34,9, bei 18° 56,5 und bei 25° 71,5 g (C., *Soc.* **1929**, 1121). Durch Zusatz einer optisch-aktiven Form wird die Gesamtlöslichkeit erhöht.

Traubensäurediisoamylester, Diisoamylracemat $C_{14}H_{26}O_6 = C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. Viscosität bei 18°: 1,8654, bei 40°: 0,3326, bei 80°: 0,0527 g/cm sec (CAMPBELL, *Soc.* **1929**, 1117). Oberflächenspannung bei 40°: 26,16, bei 80°: 23,70 dyn/cm. n_α^{18}: 1,4452; n_β^{18}: 1,4580.

d) ***Inaktive, nicht spaltbare Weinsäure, Mesoweinsäure*** $C_4H_6O_6$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 528; E I 182). *B.* Beim Behandeln der Lösung von α.α'-Divinyl-äthylenglykol (E II 1, 570) in Eisessig mit Ozon, längerem Kochen der Lösung des erhaltenen Diozonids und nachfolgendem Erwärmen der mit Wasser verd. Lösung mit Brom auf 50° (KUHN, REBEL, *B.* **60**, 1569); entsteht in analoger Reaktion aus Hydrocinnamoindiacetat, wird aber aus Hydrocinnamoin nur in Spuren erhalten (K., R., *B.* **60**, 1566, 1571). Durch längeres Kochen wäßr. Lösungen von dl-β-Chlor-äpfelsäure II (KUHN, EBEL, *B.* **58**, 932) und von rechtsdrehender β-Chlor-äpfelsäure II (K., ZELL, *B.* **59**, 2520). Durch Einw. von salpetriger Säure auf inaktive (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 289) und auf rechtsdrehende oder linksdrehende Anti-α'-amino-α-oxy-bernsteinsäure (DA., *J. biol. Chem.* **50**, 407). Neben Traubensäure beim Erhitzen des aus Phytinsäure erhaltenen Gemisches der sauren Calciumsalze von Inosit-monophosphorsäure und Inosit-diphosphorsäure mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad und Kochen des Bariumsalzes des entstandenen Weinsäuremonophosphats mit 1%iger Schwefelsäure (S. POSTERNAK, T. POSTERNAK, *Helv.* **12**, 1177; *C. r.* **188**, 1297). Bei der Oxydation von Brenzschleimsäure oder Furfurol mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Osmium(VIII)-oxyd in Wasser bzw. 0,1 n-Salzsäure bei 50° (MILAS, *Am. Soc.* **49**, 2010). Durch Oxydation von Maleinsäureanhydrid mit Bariumchlorat oder Silberchlorat bei Gegenwart von Osmium(VIII)-oxyd in Wasser (BRAUN, *Am. Soc.* **51**, 247). Bei längerer Einw. von Wasser oder verd. Natronlauge in der Siedehitze auf inakt. trans-Oxidobernsteinsäure entstehen Mesoweinsäure und Traubensäure ungefähr im Verhältnis 1,7:1 (K., EBEL, *B.* **58**, 931); bei längerem Kochen von linksdrehender trans-Oxidobernsteinsäure mit Wasser bildet sich Mesoweinsäure neben d-Weinsäure (K., Z., *B.* **59**, 2518). — Darstellung durch Erhitzen von d-Weinsäure mit Natronlauge: LONGCHAMBON, *C. r.* **182**, 473; vgl. a. SCHNEIDER, *Z. Kr.* **69**, 50; mit Kalilauge: COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 988; durch Erwärmen von Maleinsäure mit Natriumchlorat oder Kaliumchlorat in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Osmium(VIII)-oxyd auf 50°: MILAS, TERRY, *Am. Soc.* **47**, 1415.

Das Hydrat, $C_4H_6O_6 + H_2O$, bildet triklin-pinakoidale Krystalle (AMADORI, *R. A. L.* [6] **1**, 244; vgl. LONGCHAMBON, *C. r.* **182**, 474). Über die Krystallform der wasserfreien Säure vgl. LONGCHAMBON, *C. r.* **182**, 473; SCHNEIDER, *Z. Kr.* **69**, 50. Röntgenogramm der wasserfreien Säure: SCH., *Z. Kr.* **69**, 50; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913—1928], 668. Das Hydrat schmilzt bei 120° (SCH.), oberhalb 120° (L.), die wasserfreie Säure bei 150° (SCH.), 159—160° (L.). Dichte des Hydrats: 1,668 (L.); der wasserfreien Säure: 1,737 (L.), 1,674 (SCH., *Z. Kr.* **69**, 53). Verbrennungswärme der wasserfreien Mesoweinsäure bei konstantem Volumen: 276,6 kcal/Mol (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 989; vgl. V., C., HARTMAN, *R.* **44**, 208, 212). Zeigt keinen piezoelektrischen Effekt (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 254; *C.* **1929** I, 1893). 100 cm^3 einer bei 0° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 50,7 g Mesoweinsäure (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 487); 1 Tl. Wasser löst bei 17,5° 1,2637 Tle., bei 25° 1,6712 Tle. und bei 40° 2,326 Tle. (HECKELE, *Öst. Chemiker-Ztg.* **31** [1928], 29). Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen im ternären System Mesoweinsäure-d(+)-Weinsäure-Wasser bei 13,5°: LANDRIEU, *Bl.* [4] **31**, 670. Viscosität und Oberflächenspannung wäßr. Lösungen der Gemische von Mesoweinsäure mit Coniinhydrochlorid, Serumalbumin und Gelatine: KEESER, *Ar. Pth.* **129**, 242, 245; *C.* **1928** II, 2167. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: SCHILOW, NEKRASSOW, *Ph. Ch.* **130**, 71; Ж. **60**, 109; K., W.-J., *B.* **61**, 488; an Eisen(III)-hydroxyd: SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 526. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 1504. Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: COOPS, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 370; *C.* **1921** III, 617. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 18,6°: $7,75\times10^{-4}$, der 2. Stufe k_2 bei 18,8°: $1,6\times10^{-5}$ (potentiometrisch ermittelt, unter Berücksichtigung der Ionenaktivität) (K., W.-J., *B.* **61**, 488, 495).

Liefert beim Behandeln mit Aceton, das 1% Salzsäure enthält, eine Verbindung $(CH_3)_2C\langle O\cdot CH—HC\cdot O / O\cdot CO \quad OC\cdot O\rangle C(CH_3)_2$ (Syst. Nr. 3012) (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **60**, 489). Reaktion mit Arsen(III)-oxyd, Arsonoessigsäure und 2.4-Dioxy-phenylarsonsäure in Eisessig: ENGLUND, *J. pr.* [2] **122**, 126; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 281; *C.* **1929** I, 643. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 969.

Ammoniummesotartrate: $NH_4C_4H_5O_6$. Krystalle (aus Wasser). F: 167° (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 991). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 341,9 kcal/Mol (Bildung von N_2) (C., V.). — Leicht löslich in Wasser (HECKELE, *Öst. Chemiker-Ztg.* **31**, 30; *C.* **1928** I, 1646). — $(NH_4)_2C_4H_4O_6$. Krystalle. Löslich in Wasser (H.). — Lithiummesotartrate: $LiC_4H_5O_6 + H_2O$. Krystalle, die das Krystallwasser zwischen 80° und 100°

verlieren. 100 g der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 16,63 g krystallwasserhaltiges Salz (H.). — $Li_2C_4H_4O_6$. 100 g der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 2,17 g Salz (H.). — Natriummesotartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 21: Natrium [Berlin 1928], S. 850, 857. — $NaC_4H_5O_6 + C_4H_6O_6$. Krystalle (H.). — $Na_2C_4H_4O_6$. Krystalle (aus Wasser). 100 g einer bei 20° gesättigten Lösung enthalten 8,0577 g (H.). Adsorption aus wäßr. Lösung an Aluminiumhydroxyd: DUMANSKI, JAKOWLEW, *Koll.-Z.* **48**, 155; Ж. **61**, 213; *C.* **1929** I, 2960; II, 3218. — Kaliummesotartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 22: Kalium [Berlin 1937], S. 956, 962, 1163. — $KC_4H_5O_6$. 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 9,547 g und bei 20° 11,656 g Salz (H.). — $K_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Krystalle, die bei etwa 90° im Krystallwasser schmelzen (H.). Röntgenogramm: SCHNEIDER, *Z. Kr.* **69**, 52; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913—1928], 671. 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 45,48 g, bei 20° 48,71 g krystallwasserhaltiges Salz (HECKELE). — $KNH_4C_4H_4O_6 + H_2O$. Krystalle, die das Krystallwasser schon unterhalb 100° verlieren. Leicht löslich in Wasser (H.). — $KLiC_4H_4O_6 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H.). — $KNaC_4H_4O_6 + H_2O$. Krystalle. 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 15° 27,06 g, bei 20° 32,04 g krystallwasserhaltiges Salz (H.). — Magnesiummesotartrat $MgC_4H_4O_6 + 2H_2O$. Pulver. 1 g Salz löst sich bei 20° in 2666 g Wasser; unlöslich in wäßr. Ammoniak und in Alkalien (H.). — Calciummesotartrat $CaC_4H_4O_6 + 3H_2O$ (H 529). 1 g Salz löst sich bei 20° in etwa 2950 g Wasser (H.). — Strontiummesotartrat $SrC_4H_4O_6$. 1 g Salz löst sich bei 20° in 3125 g Wasser (H.). — Bariummesotartrat $BaC_4H_4O_6 + H_2O$ (H 529). Fast so schwer löslich in Wasser wie das Calciumsalz (H.). — Zinkmesotartrat $ZnC_4H_4O_6 + 2H_2O$ (bei 50°). 1 g Salz löst sich bei 20° in 7400 g Wasser; leicht löslich in wäßr. Ammoniak und in Alkalien (H.). — Cadmiummesotartrat $CdC_4H_4O_6 + 2H_2O$. Krystalle. 1 g Salz löst sich bei 20° in 6400 g Wasser; schwer löslich in Alkalilaugen, sehr leicht in wäßr. Ammoniak (H.). — Thallium(I)-mesotartrat $Tl_2C_4H_4O_6$. Röntgenogramm: SCHNEIDER, *Z. Kr.* **69**, 52, 57; vgl. *Z. Kr. Strukturber.* **1** [1913—1928], 671. D: 4,81 (SCH.). — Bleimesotartrat $PbC_4H_4O_6$ (vgl. H 529). Krystallpulver. 1 g Salz löst sich bei 20° in 11765 g Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen, unlöslich in wäßr. Ammoniak (H.). — Mangan(II)-mesotartrat $MnC_4H_4O_6 + 3H_2O$. Rosafarbenes Pulver. Verliert bis 100° $2^1/_2$ Mol H_2O, den Rest erst bei 150°. 1 g Salz löst sich bei 20° in 1840 g Wasser (H.). — Kobaltmesotartrate. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 202, 203. — $[Co(NH_3)_5(C_4H_4O_6)]NO_3 + 3H_2O$. Hellrote Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (DUFF, *Soc.* **123**, 569). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* **123**, 573. — $[(Co(NH_3)_5)_2(C_4H_4O_6)](C_4H_4O_6)(NO_3)_2 + 4H_2O$. Hellrote Krystalle, die bis 100° das Krystallwasser nicht verlieren (D., *Soc.* **123**, 566). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* **123**, 573.

Verbindung mit d-Weinsäure $C_4H_6O_6 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle. Zeigt die halbe Drehung der d-Weinsäure (LANDRIEU, *Bl.* [4] **31**, 669).

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure, O.O-Dimethyl-mesoweinsäure $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 182). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Salpetersäure auf 2.3.4.6-Tetramethyl-d-mannonsäure-δ-lacton und 2.3.5.6-Tetramethyl-d-mannonsäure-γ-lacton (GOODYEAR, HAWORTH, *Soc.* **1927**, 3137, 3144) sowie auf 1.3.4.5-Tetramethyl-d-fructose (HA., HIRST, *Soc.* **1926**, 1866) und 3.4.5-Trimethyl-d-fructuronsäure-(1)-äthylester (HA., HI., LEARNER, *Soc.* **1927**, 1048).

Mesoweinsäuredimethylester, Dimethylmesotartrat $C_6H_{10}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 530; E I 183). *Darst.* Durch Veresterung von Mesoweinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (VAN DUIN, *R.* **47**, 727) oder besser durch Umsetzung von Silbermesotartrat mit Methyljodid in siedendem Methanol (VAN D.) oder Benzol (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 115; *C.* **1926** II, 2537). — Krystalle (aus Methanol). F: 114° (korr.) (VAN D.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 618,1 kcal/Mol (B., *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 130; vgl. COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 1004). Wärmetönung der Auflösung in Wasser: B., *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 132. Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 20°: B., *Ph. Ch.* [A] **141**, 114. Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: C., *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 371; *C.* **1921** III, 617. — Geschwindigkeit der Verseifung in alkal. Lösung bei 25°: SKRABAL, HERMANN, *M.* **43**, 639; bei 14°: VAN DUIN, *R.* **47**, 728; in Gegenwart von Blutkohle oder kolloidaler Alkalistannat-Lösung bei 14°: VAN D., *R.* **47**, 718, 728, 730.

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester, O.O-Dimethyl-mesoweinsäure-dimethylester $C_8H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 183). *B.* Durch Behandlung von Mesoweinsäure-dimethylester mit Methyljodid und Silberoxyd in

Methanol (HAWORTH, HIRST, *Soc.* **1926**, 1865). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 67° bis 68° (HA., HI.), 68° (HA., JONES, *Soc.* **1927**, 2352).

Mesoweinsäurediäthylester, Diäthylmesotartrat $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 530). *B.* Durch Kochen von Mesoweinsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (KUHN, WAGNER-JAUREGG, *B.* **61**, 503). — Krystalle (aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff). F: 58° (BERNER, *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 116; *C.* **1926** II, 2538), 55° (K., W.-J.). $Kp_{13,5}$: 156,5° (korr.); Kp_{14}: 157,5° (K., W.-J., *B.* **61**, 485, 503). D_4^{80}: 1,1350 (K., W.-J., *B.* **61**, 486). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 931,0 kcal/Mol (B., *Arch. Math. Naturvid.* **39**, Nr. 6, S. 130). $n_D^{64,5}$: 1,4315; Dispersion bei 64,5°: K., W.-J., *B.* **61**, 485, 491. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: K., W.-J., *B.* **61**, 486, 492. Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: COOPS, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 371; *C.* **1921** III, 617. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Gegenwart von Phosphatpuffer von p_H 7,0 bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* **20**, 535.

Mesoweinsäure-mono-[d-octyl-(2)]-ester, Mono-[d-octyl-(2)]-mesotartrat $C_{12}H_{22}O_6 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Mesoweinsäure und d-Octanol-(2) bei 80—90°, neben anderen Produkten (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 1475). — $NaC_{12}H_{21}O_6$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser. $[\alpha]_{546}^{20}$: —2,4 (Wasser; c = 0,5).

Mesoweinsäure-di-[d-octyl-(2)]-ester, Di-[d-octyl-(2)]-mesotartrat $C_{20}H_{38}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Mesoweinsäure und d-Octanol-(2) bei 80—90°, neben anderen Produkten (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 1475). — F: 33°. Kp_4: 208°. Dichte zwischen 35,5° (0,9849) und 85,5° (0,9442): P., B. Rotationsdispersion bei 17° und 36,5° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., B.

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure-di-[d-octyl-(2)]-ester, O.O-Dimethylmesoweinsäure-di-[d-octyl-(2)]-ester $C_{22}H_{42}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure und d-Octanol-(2) bei 80—90° (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 2589). — Kp_5: 202°. $[\alpha]_{546}^{18}$: 13,7° (unverdünnt); $[\alpha]_{546}^{16,5}$: +9,3° (Alkohol; c = 5), +3,2° (2-Nitro-toluol; c = 5); $[\alpha]_{546}^{16}$: +8,4° (Tetrachloräthan; c = 5).

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure-di-[l-octyl-(2)]-ester, O.O-Dimethylmesoweinsäure-di-[l-octyl-(2)]-ester $C_{22}H_{42}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PATTERSON, BUCHANAN, *Soc.* **125**, 2588). — Kp_4: 199—201°. Dichte zwischen 0° (0,9775) und 150,2° (0,8572): P., B. $[\alpha]_{546}$ zwischen 0° (—14,2°) und 150,2° (—8,9°): P., B. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol, Tetrachloräthan und 2-Nitrotoluol zwischen 0° und 150,2° für λ = 435,8—671,6 mμ: P., B. Dichten von Lösungen in den genannten Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen: P., B.

Mesoweinsäurediamid $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthylmesotartrat und alkoh. Ammoniak (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 999). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 187—187,5° (Zers.) (C., V.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 427,0 kcal/Mol (C., V.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Wasser (C., V., *R.* **44**, 1000, 1009). Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit in Wasser: C., *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 371; *C.* **1921** III, 617.

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure-diamid, O.O-Dimethyl-mesoweinsäurediamid $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester durch Einw. von methylalkoholischem Ammoniak (HAWORTH, HIRST, *Soc.* **1926**, 1865). — Prismen (aus Methanol). Schmilzt langsam erhitzt bei 246° (Zers.), rasch erhitzt bei 262° (Zers.) (HA., HI., LEARNER, *Soc.* **1927**, 1048).

2. Oxy-carbonsäuren $C_5H_8O_6$.

1. *1.2-Dioxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.β-Dioxy-glutarsäure* $C_5H_8O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Inaktive α.β-Dioxy-glutarsäure aus Glutaconsäure (H 531; E I 183). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α.β-Dibrom-glutarsäure mit 2n-Soda-Lösung oder mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (FARMER, INGOLD, *Soc.* **119**, 2007, 2014, 2017). — Krystalle (aus Äther + Methylacetat).

2. ***1.3-Dioxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.α'-Dioxy-glutarsäure*** $C_5H_8O_6$ = $HO_2C·CH(OH)·CH_2·CH(OH)·CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende inaktive α.α'-Dioxy-glutarsäure (H 531; E I 183). *B.* Entsteht im Gemisch mit der entsprechenden Lactonsäure $C_5H_6O_5$ beim Kochen von niedrigerschmelzender α.α'-Dibrom-glutarsäure mit 2n-Soda-Lösung (INGOLD, *Soc.* **119**, 313, 323). — Schmilzt unter Wasserverlust bei etwa 125°; die Schmelztemperatur hängt von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab.

b) Höherschmelzende inaktive α.α'-Dioxy-glutarsäure. *B.* Entsteht im Gemisch mit der entsprechenden Lactonsäure $C_5H_6O_5$ beim Kochen von höherschmelzender α.α'-Dibrom-glutarsäure mit 2n-Soda-Lösung (INGOLD, *Soc.* **119**, 313, 322). — Prismen (aus Aceton). Schmilzt unter Wasserverlust bei 162°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in siedendem Aceton, schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol.

3. ***1.2-Dioxy-propan-dicarbonsäure-(1.2), α.α'-Dioxy-α-methyl-bernsteinsäure, Methylweinsäure, Citraweinsäure*** $C_5H_8O_6$ = $HO_2C·CH(OH)·C(CH_3)(OH)·CO_2H$ (H 532). *B.* Zur Bildung durch Erhitzen von Chlorcitramalsäure mit Wasser nach MORAWSKI (*J. pr.* [2] **10** [1874], 88) vgl. GOEBEL, *Am. Soc.* **47**, 1991, 1995. Entsteht nicht bei der Einw. von Bariumhydroxyd (entgegen CARIUS, *A.* **129** [1864], 164), Natriumcarbonat, Natriumdicarbonat oder Magnesiumoxyd auf Chlorcitramalsäure bei Zimmertemperatur (G.). — *Darst.* Durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf das Bariumsalz der Oxycitraconsäure (Syst. Nr. 2593) bei 100° (G., *Am. Soc.* **47**, 1996). — Krystalle (aus Wasser). F: 100° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Methanol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Liefert mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat bei —18° eine Lösung der sehr unbeständigen, nicht näher beschriebenen 2-Oxy-1-oxo-propan-dicarbonsäure-(1.2).

α.α'-**Bis-[carbomethoxy-oxy]-α-methyl-bernsteinsäure-diamid** $C_9H_{14}O_8N_2$ = $H_2N·CO·CH(O·CO_2·CH_3)·C(CH_3)(O·CO_2·CH_3)·CO·NH_2$. *B.* Durch Schütteln von α.α'-Bis-[carbomethoxy-oxy]-α-methyl-bernsteinsäure-dinitril mit bei —5° gesättigter Salzsäure (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **57**, 1507). — Krystalle (aus Wasser). F: 192°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Leicht löslich in 0,5 n-Natronlauge.

α.α'-**Bis-[carbomethoxy-oxy]-α-methyl-bernsteinsäure-dinitril, α.β-Dicyan-propylenglykol-O.O-dicarbonsäure-dimethylester** $C_9H_{10}O_6N_2$ = $NC·CH(O·CO_2·CH_3)·C(CH_3)(O·CO_2·CH_3)·CN$. *B.* Durch Schütteln von Methylglyoxal mit Chlorameisensäure-methylester und Kaliumcyanid in Wasser unter Kühlung (H. O. L. FISCHER, TAUBE, *B.* **57**, 1507). — Fast farbloses zähes Öl. Läßt sich im Hochvakuum bei 100° Badtemperaur destillieren.

4. ***1.3-Dioxy-propan-dicarbonsäure-(2.2), β.β'-Dioxy-dimethylmalonsäure, Bis-oxymethyl-malonsäure*** $C_5H_8O_6$ = $(HO·CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

β.β'-**Dimethoxy-dimethylmalonsäure-diäthylester, Bis-methoxymethyl-malonsäure-diäthylester** $C_{11}H_{20}O_6$ = $(CH_3·O·CH_2)_2C(CO_2·C_2H_5)_2$ (H 531). Kp_8: 120—130° (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 260).

β.β'-**Diäthoxy-dimethylmalonsäure-diäthylester, Bis-äthoxymethyl-malonsäure-diäthylester** $C_{13}H_{24}O_6$ = $(C_2H_5·O·CH_2)_2C(CO_2·C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlormethyl-äthyl-äther auf Dinatriummalonester in Äther (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 260). — Kp_{7-8}: 123—125°.

β.β'-**Dipropyloxy-dimethylmalonsäure-diäthylester, Bis-[propyloxy-methyl]-malonsäure-diäthylester** $C_{15}H_{28}O_6$ = $(C_2H_5·CH_2·O·CH_2)_2C(CO_2·C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlormethyl-propyl-äther auf Dinatriummalonester in Äther (HILL, KEACH, *Am. Soc.* **48**, 260). — Kp_{2-3}: 124—125°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_6$.

1. ***1.2-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(1.4), α.β-Dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C·CH_2·CH_2·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H$.

α'.β'-**Dibrom-α.β-dioxy-adipinsäure-diäthylester** $C_{10}H_{16}O_6Br_2$ = $C_2H_5·O_2C·CHBr·CHBr·CH(OH)·CH(OH)·CO_2·C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von α'.β'-Dibrom-Δ^{α}-dihydromuconsäure-diäthylester (E II **2**, 656) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat in Alkohol (CHANDRASENA, INGOLD, *Soc.* **121**, 1316). — Wurde nicht rein erhalten. Sirup. — Gibt bei der Einw. von konz. Salzsäure das γ-Lacton der α-Brom-α'.β'-dioxy-Δ^{α}-dihydromuconsäure. Bei vollständiger Oxydation mit Permanganat in Aceton bei 50° entstehen Brommaleinsäure und Oxalsäure.

2. ***1.4-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(1.4), α.α'-Dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive, nicht spaltbare α.α'-Dioxy-adipinsäure, Meso-α.α'-dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 533; E I 184). *B.* Als Hauptprodukt beim Kochen von höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und höherschmelzendem α.α'-Dijod-adipinsäure-diäthylester mit 2n-Soda-Lösung; neben racemischer α.α'-Dioxy-adipinsäure und anderen Produkten beim Kochen von höherschmelzendem und niedrigerschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester sowie von höherschmelzendem und niedrigerschmelzendem α.α'-Dijod-adipinsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* **119**, 957, 969). — Prismen (aus Wasser). F: 174°.

b) ***Inaktive spaltbare α.α'-Dioxy-adipinsäure, racemische α.α'-Dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 533). *B.* Als Hauptprodukt beim Kochen von niedrigerschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und niedrigerschmelzendem α.α'-Dijod-adipinsäure-diäthylester mit 2n-Soda-Lösung; neben Meso-α.α'-dioxy-adipinsäure und anderen Produkten beim Kochen von höherschmelzendem und niedrigerschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester sowie von höherschmelzendem und niedrigerschmelzendem α.α'-Dijod-adipinsäure-diäthylester mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* **119**, 957, 970). — Krystalle (aus Essigester). F: 146°.

c) ***Derivat einer 1.4-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(1.4) von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

α.α'-Diäthoxy-adipinsäure $C_{10}H_{18}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht wahrscheinlich neben anderen Produkten bei der Einw. von siedender Natriumäthylat-Lösung auf höherschmelzenden α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (VOGT, *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 75; *C.* **1926** I, 2340). Bei der Einw. von konz. Natronlauge auf α.α'-Diäthoxy-adipinsäure-anhydrid (V., *Mitt. Kohlenforschungsinst. Breslau* **2**, 88; *C.* **1926** I, 2341). — Öl.

3. ***2.3-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(1.4), β.β'-Dioxy-adipinsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 534). Vgl. a. Nr. 4. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erwärmen von Ketipinsäurediäthylester mit amalgamiertem Aluminium in Äther (PANKOKE, *A.* **441**, 189). — Gelblicher Sirup, aus dem sich bei längerem Aufbewahren Krystalle abscheiden. — $BaC_6H_8O_6 + 2H_2O$. Amorph. Verliert das Wasser allmählich beim Aufbewahren an der Luft. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160—170°.

β.β'-Diäthoxy-adipinsäure $C_{10}H_{18}O_6$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Butadien-(1.3)-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester mit rauchender Salzsäure, neben anderen Produkten (BENARY, SCHINKOPF, *B.* **56**, 361). Aus 2.3-Diäthoxy-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (B., SCH.). — Krystalle. F: 19,5°. Kp_{13}: 149°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther. — Liefert mit Brom in Chloroform α.α'-Dibrom-β.β'-bis-[α.β-dibrom-äthoxy]-adipinsäure.

β.β'-Dioxy-adipinsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_6$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* siehe oben bei der Säure. — Hellgelbes Öl (PANKOKE, *A.* **441**, 190). Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Bräunt sich von 105° an und ist bei 140° dunkelbraun. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid in Chloroform festen β.β'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester.

α.α'-Dibrom-β.β'-bis-[α.β-dibrom-äthoxy]-adipinsäure $C_{10}H_{12}O_6Br_6$ = $HO_2C \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CHBr \cdot CH_2Br) \cdot CH(O \cdot CHBr \cdot CH_2Br) \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus β.β'-Diäthoxy-adipinsäure und Brom in Chloroform (BENARY, SCHINKOPF, *B.* **56**, 362). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 77—78°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Aceton, Essigester, Eisessig, Äther, Alkohol und Benzol.

4. ***Dioxy-adipinsäure von Limpricht*** $C_6H_{10}O_6$, vielleicht $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 534). Zur Konstitution vgl. PANKOKE, *A.* **441**, 190.

5. ***1.3-Dioxy-2-methyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = $CH_3 \cdot CH[CH(OH) \cdot CO_2H]_2$.

a) α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure A. *B.* Beim Einengen der wäßr. Lösung von α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure-lacton vom Schmelzpunkt 136° (Formel I; Syst. Nr. 2624) bei gewöhnlicher Temperatur (INGOLD, *Soc.* **121**, 2691). — Tafeln. Schmilzt bei 80° unter Wasserverlust. — Geht beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in das Lacton über. — $Ag_2C_6H_8O_6$. — $BaC_6H_8O_6$ (bei 150°). Blättchen.

I. $CH_3 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CO$ / $CH(CO_2H)$ — O

b) α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure B. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Behandeln von α.α'-Dioxy-β-methyl-glutarsäure-lacton vom Schmelzpunkt 117—118° (Formel I; Syst. Nr. 2624) mit Bariumhydroxyd (INGOLD, *Soc.* **121**, 2692). — Ist nur in Form von Salzen beständig. — $Ag_2C_6H_8O_6$. Nadeln. — $BaC_6H_8O_6$ (bei 150°). Nadeln.

6. ***2-Oxy-2-oxymethyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxy-β-oxymethyl-glutarsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = HO·CH_2·C(OH)(CH_2·CO_2H)$_2$.

β-Oxy-β-äthoxymethyl-glutarsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_6$ = C_2H_5·O·CH_2·C(OH)(CH_2·CO_2·C_2H_5)$_2$. Reinheit fraglich. — *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthoxyessigsäure-äthylester und Bromessigsäure-äthylester in Benzol mit Zinkspänen (SOMMELET, *Bl.* [4] **29**, 563). — Kp_{22}: 165—180°.

7. ***1.3-Dioxy-butan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxy-α-[α-oxy-äthyl]-bernsteinsäure, β-[α-Oxy-äthyl]-äpfelsäure*** $C_6H_{10}O_6$ = CH_3·CH(OH)·CH(CO_2H)·CH(OH)·CO_2H. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Behandeln von α'-Oxy-α-[α-oxy-äthyl]-bernsteinsäure-lacton (Formel II; Syst. Nr. 2624) mit Bariumhydroxyd (INGOLD, *Soc.* **121**, 2694). — Nur in Form von Salzen beständig. — $CaC_6H_8O_6$. Krystalle (aus wäßr. Aceton). — $BaC_6H_8O_6$. Nadeln.

II. CH_3·CH——CH·CO_2H
O·CO·CH·OH

4. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_6$.

1. ***1.5-Dioxy-pentan-dicarbonsäure-(1.5), α.α'-Dioxy-pimelinsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = CH_2[CH_2·CH(OH)·CO_2H]$_2$.

α.α'-Dimethoxy-pimelinsäure $C_9H_{16}O_6$ = CH_2[CH_2·CH(O·CH_3)·CO_2H]$_2$.

a) α.α'-Dimethoxy-pimelinsäure A. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf α.α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester (HASSELL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1467). Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf eine Lösung des höherschmelzenden α.α'-Dimethoxy-pimelinsäure-diamids (s. u.) in konz. Schwefelsäure bei 0—5° (H., I., *Soc.* **1926**, 1470). — Amorph. — $Ag_2C_9H_{14}O_6$.

b) α.α'-Dimethoxy-pimelinsäure B. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf α.α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester (HASSELL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1467). Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf eine Lösung des niedrigerschmelzenden Amids (s. u.) in konz. Schwefelsäure bei 0—5° (H., I., *Soc.* **1926**, 1471). — Amorph. — $Ag_2C_9H_{14}O_6$.

α.α'-Dimethoxy-pimelinsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_6$ = CH_2[CH_2·CH(O·CH_3)·CO_2·C_2H_5]$_2$ (Gemisch der racemischen und der Mesoform). *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von 6 n-methylalkoholischer Kalilauge auf α.α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester und Veresterung des erhaltenen Säuregemisches mit alkoh. Schwefelsäure (HASSELL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1469). — Kp_{10}: 166—169°.

α.α'-Dimethoxy-pimelinsäure-diamid $C_9H_{18}O_4N_2$ = CH_2[CH_2·CH(O·CH_3)·CO·NH_2]$_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus dem nicht isolierten Säurechlorid oder dem Diäthylester durch Einw. von ätherischem bzw. wäßrigem Ammoniak (HASSELL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1470). — Prismen (aus Wasser). F: 212°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Methanol, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Essigester, Chloroform und Benzol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem nicht isolierten Säurechlorid oder dem Diäthylester durch Einw. von ätherischem bzw. wäßrigem Ammoniak (HASSELL, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1470). — Nadeln (aus Wasser und Essigester). F: 167°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Aceton, Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Essigester, fast unlöslich in kaltem Essigester, unlöslich in Chloroform und Benzol.

2. ***1.3-Dioxy-pentan-dicarbonsäure-(1.1), α.γ-Dioxy-butylmalonsäure, [β-Oxy-butyl]-tartronsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = CH_3·CH_2·CH(OH)·CH_2·C(OH)(CO_2H)$_2$. Reinheit fraglich. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen des Lactons der α-Brom-γ-oxy-α-carbäthoxy-n-capronsäure mit Barytwasser (HELFERICH, SPEIDEL, *B.* **54**, 2639). — Dicke rötliche Flüssigkeit. — Liefert beim Destillieren im Vakuum das Lacton der α.γ-Dioxy-n-capronsäure. — Bariumsalz. Gelblicher amorpher Niederschlag.

3. ***1.5-Dioxy-pentan-dicarbonsäure-(3.3), γ.γ'-Dioxy-diäthylmalonsäure, Bis-[β-oxy-äthyl]-malonsäure*** $C_7H_{12}O_6$ = (HO·CH_2·CH_2)$_2$C(CO_2H)$_2$.

γ.γ'-Dimethoxy-diäthylmalonsäure-diäthylester, Bis-[β-methoxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_6$ = (CH_3·O·CH_2·CH_2)$_2$C(CO_2·C_2H_5)$_2$. *B.* Aus Dinatrium-

malonester und Methyl-[β-jod-äthyl]-äther (BENNETT, *Soc.* **127**, 1279). — Flüssigkeit. Kp_{18}: 153°. — Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure Dibutyrolacton-α.α'-spiran $H_2C\cdot CH_2\!>\!C\!<\!CH_2\cdot CH_2$ with O—CO and CO—O bridges (Syst. Nr. 2760).

γ.γ'-Divinyloxy-diäthylmalonsäure-diäthylester, Bis-[β-vinyloxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{24}O_6 = (CH_2{:}CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_3: 133°; D_{15}^{15}: 1,0566 (CRETCHER, KOCH, PITTENGER, *Am. Soc.* **47**, 3084).

5. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_6$.

1. ***1.6-Dioxy-hexan-dicarbonsäure-(1.6), α.α'-Dioxy-korksäure*** $C_8H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 536). *B.* Durch Kochen der höher- oder niedrigerschmelzenden Form der α.α'-Dibrom-korksäure mit Soda-Lösung (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1473).

α.α'-Dimethoxy-korksäure $C_{10}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von 6n-methylalkoholischer Kalilauge auf α.α'-Dibrom-korksäure-diäthylester, neben der niedrigerschmelzenden Form und anderen Produkten (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1475). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 145—146°. Schwer löslich in Äther.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln. F: 117—118° (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1475). Leichter löslich in Äther als die höherschmelzende Form.

2. ***1.3-Dioxy-2-methyl-2-äthyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.α'-Dioxy-β-methyl-β-äthyl-glutarsäure*** $C_8H_{14}O_6 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[CH(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen von nicht näher beschriebenem α.α'-Dibrom-β-methyl-β-äthyl-glutarsäure-diäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (SINGH, THORPE, *Soc.* **123**, 116, 120). — Nadeln (aus Chloroform). F: 80°. — $Ag_2C_8H_{12}O_6$. Krystallinisches Pulver.

6. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_6$.

1. ***1.7-Dioxy-heptan-dicarbonsäure-(1.7), α.α'-Dioxy-azelainsäure*** $C_9H_{16}O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 6n-methylalkoholischer Kalilauge auf α.α'-Dibrom-azelainsäure-diäthylester, neben anderen Produkten (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1476). — Sirup. — $Ag_2C_9H_{14}O_6$.

α.α'-Dimethoxy-azelainsäure $C_{11}H_{20}O_6 = HO_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Gemisch von Mesoform und Racemform). *B.* Durch Einw. von 6n-methylalkoholischer Kalilauge auf α.α'-Dibrom-azelainsäure-diäthylester, neben anderen Produkten (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1476). — Flüssig. — $Ag_2C_{11}H_{18}O_6$.

α.α'-Dioxy-azelainsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 235—240° (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1476).

α.α'-Dimethoxy-azelainsäure-diäthylester $C_{15}H_{28}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{30}: 218—219° (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1476).

α.α'-Dimethoxy-azelainsäure-diamid $C_{11}H_{22}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf das nicht näher beschriebene Säurechlorid in äther. Lösung oder auf die wäßr. Lösung des Diäthylesters, neben der niedrigerschmelzenden Form (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1476). — Tafeln (aus Wasser oder Essigester). F: 164—165°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Wurde nicht frei von der höherschmelzenden Form erhalten. Krystalle. F: 143—146° (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1476).

2. ***α-Oxy-β-[γ-oxy-butyl]-glutarsäure*** $C_9H_{16}O_6 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Oxydation der zwischen 175,5—184° übergehenden Kohlenwasserstoff-Fraktion des Chenopodiumöls erst mit Dichromat und Schwefelsäure und dann mit Permanganat in Aceton; Reinigung über den nicht näher beschriebenen Diäthylester (HENRY, PAGET, *Soc.* **127**, 1650, 1652). — Bei der Einw. von Chromschwefelsäure auf das Natriumsalz entstehen Essigsäure und Lävulinsäure. Bei der Einw. von Säure auf das Natrium- oder Bariumsalz bildet sich ein Monolacton. — $Na_2C_9H_{14}O_6$. Amorph. — Silbersalz. Löslich in siedendem Wasser. Am Licht relativ beständig. Beim Trocknen in der Hitze tritt geringe Zersetzung ein. — $BaC_9H_{14}O_6$. Krystalle.

7. 2.5-Dioxy-6-methyl-heptan-dicarbonsäure-(2.5), α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure $C_{10}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. Die H 539; E I 185 aufgeführte „aktive Form" und das E I 186 beschriebene Präparat von NELSON werden als dl-anti-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure erkannt, während die H 540; E I 185 als „inaktive Form" beschriebene Verbindung ein Gemisch der dl-anti- und der dl-para-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure darstellt (HENRY, PAGET, *Soc.* **123**, 1878).

a) dl-anti-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. Ist identisch mit der H 539; E I 185 aufgeführten „aktiven Form" und mit dem E I 186 beschriebenen Präparat von NELSON aus p-Menthantetrol-(1.2.3.4) (HENRY, PAGET, *Soc.* **123**, 1878). — *B.* Bei der Oxydation von α-Terpinen mit Permanganat in Aceton, neben anderen Produkten (H., P., *Soc.* **119**, 1721; **123**, 1882). Durch Versetzen von ω.ω-Dimethyl-acetonylaceton mit Kaliumcyanid-Lösung und nachfolgendes Verseifen mit konz. Salzsäure, neben anderen Produkten (H., P., *Soc.* **123**, 1882). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 203° und 214° (H., P., *Soc.* **119**, 1721). Bei 20° werden von 100 cm³ Alkohol 1,16 g und von 100 cm³ Wasser 0,45 g gelöst (H., P., *Soc.* **123**, 1881). — Das Cinchonin-Salz läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus 96%igem Alkohol in das zuerst auskrystallisierende Salz der d- und das in Lösung bleibende Salz der l-anti-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure spalten (H., P., *Soc.* **123**, 1884). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck Ascaridinsäureanhydrid (Formel I; Syst. Nr. 2760), das H **19**, 160 als Dilacton der aktiven Form der α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure aufgeführt ist (H., P., *Soc.* **123**, 1879, 1884; vgl. NELSON, *Am. Soc.* **35** [1913], 87). Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure unverändert (H., P., *Soc.* **123**, 1884).

I. H_2C——CH_2; $CH_3 \cdot C$—O—$C \cdot CH(CH_3)_2$; OC—O—CO

b) d-anti-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. *B.* s. bei der dl-Säure. — Krystalle (aus Wasser). F: 214° (HENRY, PAGET, *Soc.* **123**, 1885). Bei 20° werden von 100 cm³ Alkohol 1,1 g und von 100 cm³ Wasser 0,5 g gelöst (H., P., *Soc.* **123**, 1881). $[\alpha]_D$: +7,4° (Alkohol; c = 0,7—1,4). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: +5,2° (Wasser; c = 19).

c) l-anti-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. *B.* s. bei der dl-Säure. — F: 214° (HENRY, PAGET, *Soc.* **123**, 1886). Bei 20° werden von 100 cm³ Alkohol 1,14 g, von 100 cm³ Wasser 0,41 g gelöst (H., P., *Soc.* **123**, 1881). $[\alpha]_D$: —7,2° (Alkohol; c = etwa 1). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —5,7° (Wasser; c = 18).

d) dl-para-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. *B.* Im ungetrennten Gemisch mit der dl-anti-Form bei der Oxydation von α-Terpinen mit Permanganat in Aceton, neben anderen Produkten (HENRY, PAGET, *Soc.* **119**, 1721); **123**, 1882). Durch Versetzen von ω.ω-Dimethyl-acetonylaceton mit Kaliumcyanid-Lösung und nachfolgendes Verseifen mit konz. Salzsäure neben anderen Produkten (H., P., *Soc.* **123**, 1882). Bei der Hydrolyse des Dilactons (Formel II; Syst. Nr. 2760) (H., P., *Soc.* **123**, 1879). — Prismen. Schmilzt unter Wasserverlust bei 198° (H., P., *Soc.* **123**, 1883). Bei 20° werden von 100 cm³ Alkohol 4,45 g, von 100 cm³ Wasser 1,2 g gelöst (H., P., *Soc.* **123**, 1881). — Das Chininsalz läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus 96%igem Alkohol in das zuerst auskrystallisierende Salz der l- und das in Lösung bleibende Salz der d-para-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure spalten (H., P., *Soc.* **123**, 1886). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Salzsäure das Dilacton (Formel II) (H., P., *Soc.* **123**, 1879, 1883).

II. O————CO; $CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CH_3)_2$; OC————O

e) d-para-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. *B.* s. bei der dl-Säure. — F: 206° (HENRY, PAGET, *Soc.* **123**, 1886). Bei 20° werden von 100 cm³ Alkohol 4,17 g und von 100 cm³ Wasser 1,1 g gelöst (H., P., *Soc.* **123**, 1881). $[\alpha]_D$: +9,9° (Wasser; c = 1); $[\alpha]_D$: +9,1° (Alkohol; c = 4). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —4,0° (Wasser; c = 6).

f) l-para-α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyl-adipinsäure. *B.* s. bei der dl-Säure. — Schmilzt unter Wasserverlust (Übergang in das Dilacton) bei 208° (HENRY, PAGET, *Soc.* **123**, 1886). Bei 20° werden von 100 cm³ Alkohol 4,09 g und von 100 cm³ Wasser 1,0 g gelöst (H., P., *Soc.* **123**, 1881). $[\alpha]_D^{15}$: —10,96° (Wasser; c = 1); $[\alpha]_D^{21}$: —9,6° (Alkohol; c = 4). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +4,4° (Wasser; c = 18).

*E I 186, Z. 3 v. o. streiche „**33**, 1411".*

8. 2.15-Dioxy-6.11-dimethyl-hexadecan-dicarbonsäure-(2.15), α.α'-Dioxy-perhydrocrocetin $C_{20}H_{38}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{22}H_{42}O_6$ s. H **30**, 107.

9. **1.16-Dioxy-2.6.11.15-tetramethyl-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)** $C_{22}H_{42}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{24}H_{46}O_6$ s. H 30, 111.

10. **1.18-Dioxy-3.7.12.16-tetramethyl-octadecan-dicarbonsäure-(1.18)**, **α.α′-Dioxy-perhydronorbixin** $C_{24}H_{46}O_6$ = $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{26}H_{50}O_6$ s. H 30, 111.

11. **12.13-Dioxy-tetrakosan-dicarbonsäure-(1.24)** $C_{26}H_{50}O_6$ = $HO_2C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. *B.* Der Dimethylester entsteht bei der Einw. von Cyclopentylmagnesiumbromid auf ω-Formyl-laurinsäure-methylester in Äther (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1087). — Schmilzt bei 59—65°. — Das Kaliumsalz ist schwer löslich in verd. Kalilauge.

Dimethylester $C_{28}H_{54}O_6$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. bei der Säure. — Krystalle (aus Äther). F: 58—59,5° (korr.) (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1087). [BEHRLE]

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. **α.β-Dioxy-äthylen-α.β-dicarbonsäure** $C_4H_4O_6$ = $HO_2C \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

a) ***α-Form, Dioxymaleinsäure*** $C_4H_4O_6$ = $HO_2C \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (H 540; E I 186). *V.* In geringer Menge im Hornmohn (Glaucium luteum Scop.) (SCHMALFUSS, *H.* **131**, 167; SCH., KEITEL, *H.* **138**, 156). — *B.* u. *Darst.* Die von NEF (*A.* **357** [1907], 29) beschriebene Methode zur Darstellung aus Weinsäure wird dadurch vereinfacht, daß man 30%ige Wasserstoffperoxyd-Lösung verwendet und einen Zusatz von rauchender Schwefelsäure vermeidet (H. O. L. FISCHER, FELDMANN, *B.* **62**, 865; vgl. BÖESEKEN, DE VOOGD, *R.* **42**, 747; OKATOW, Ж. **60**, 662; *C.* **1928** II, 1699). Bei der Elektrolyse von d-Weinsäure in schwefelsaurer Lösung an einer Bleidioxyd-Anode, neben anderen Produkten (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 146; *C.* **1922** III, 871). — Krystallographisches: BÖE., DE V., *R.* **42**, 748. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LOCKE, *Am. Soc.* **46**, 1249. Über den Einfluß von Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit bei 25° vgl. noch BÖE., DE V., *R.* **42**, 746. Dioxymaleinsäure beschleunigt die Oxydation der unterphosphorigen Säure durch Sauerstoff bei Zusatz von Eisensalz, sowie die Autoxydation der Ameisensäure und der Milchsäure (WIELAND, FRANKE, *A.* **464**, 191, 198, 201), ferner die Oxydation der unterphosphorigen Säure durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisensalz und Kupfer(I)-salz (W., F., *A.* **475**, 10, 21, 36).

Zersetzt sich teilweise an Blei-Anoden in heißer schwefelsaurer Lösung unter Bildung von Glykolaldehyd (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 149). Geschwindigkeit der Zersetzung von Dioxymaleinsäure und ihrem Dinatriumsalz in wäßr. Lösung bei 25°: LOCKE, *Am. Soc.* **46**, 1248, 1251. Ist in Chloroform oder Benzol stabil, Zusatz von Wasser oder Pyridin bewirkt Zersetzung (L.). Einw. von Bromwasserstoff und Eisessig auf Dioxymaleinsäure bewirkt nach BÖESEKEN, DE VOOGD (*R.* **42**, 745) keine Umlagerung in Dioxyfumarsäure. Alkal. Lösungen von Dioxymaleinsäure färben sich beim Erwärmen gelb (SI., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 50; *C.* **1922** III, 868). Bei der Autoxydation von Dioxymaleinsäure in wäßr. Lösung bei 0° oder 10° bilden sich neben wenig Kohlendioxyd Oxalsäure und Dioxyweinsäure; durch Zusatz von Eisen(II)-sulfat oder anderen Eisensalzen bei gleichzeitiger Verwendung eines Puffergemisches aus Lithiumhydroxyd, Lithiumacetat und Essigsäure in Stickstoffatmosphäre wird die Autoxydation gesteigert, Phosphatpuffergemische wirken hemmend; ebenso ist der Umsatz bei Gegenwart von Eisensalz im stark sauren und stark alkalischen Gebiet verzögert; bei Abwesenheit von Eisensalz wird die Autoxydation im neutralen Gebiet durch wenig Blausäure nicht gehemmt und durch erhöhte Blausäurekonzentration gesteigert (WIELAND, FRANKE, *A.* **464**, 140, 146, 150, 175). Die Oxydation von Dioxymaleinsäure durch Wasserstoffperoxyd bei 0° wird durch Eisen(II)- oder Eisen(III)-ammoniumsulfat stärker beschleunigt als durch Eisen(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid (W., FR., *A.* **457**, 32, 36); auch geringe Mengen Kupfersalz in schwach saurer Lösung wirken beschleunigend (BATTIE, SMEDLEY-MACLEAN, *Biochem. J.* **23**, 598).

Gibt beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 2 Mol Oxalsäure, in saurer Lösung Kohlensäure; bei der Oxydation mit Natriumhypojodit entsteht Mesoxalsäure (HATCHER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 334; *C.* **1927** II, 1815). Liefert beim Erhitzen mit Eisen(III)-chlorid-Lösung auf 70° Oxalsäure (SCHMALFUSS, BARTHMEYER, *H.* **160**, 202). Beim Behandeln von Dioxymaleinsäure mit Quecksilber(I)-nitrat-Lösung, die 0,06% freie Salpetersäure enthält, bildet sich bei 0° das Diquecksilbersalz (s. u.), das beim Erhitzen in dem Reaktionsgemisch oder in wäßr. Lösung auf 70—80° unter Bildung von Tartronsäure, Kohlendioxyd und Quecksilber zerfällt (SCH., B., *H.* **160**, 201, 204, 208).

Läßt sich durch Auftreten eines blauen Ringes beim Hinzufügen von Diphenylaminschwefelsäure nachweisen; gibt mit Pyrogallol in stark schwefelsaurer Lösung eine gelbe, beim Erhitzen dunkelblau werdende Färbung und zeigt beim Erhitzen mit Orcinschwefelsäure eine grünblaue Färbung (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 50; *C.* **1922** III, 868). Qualitativer Nachweis von Dioxymaleinsäure durch Farbreaktionen mit eisenchloridhaltiger Kalilauge oder mit Titanschwefelsäure: SCHMALFUSS, BARTHMEYER, *H.* **160**, 211. Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Quecksilber(I)-nitrat-Lösung: SCH., KEITEL, *H.* **138**, 161. Quantitative Bestimmung von Dioxymaleinsäure durch Zufügen von 0,1 n-Eisenchlorid-Lösung zu der schwefelsauren Lösung und Rücktitration mit 0,1 n-Titan(III)-chlorid-Lösung: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 31. Colorimetrische Bestimmung mit Titansalz oder titrimetrische Bestimmung mit Natronlauge: SCH., B., *H.* **160**, 212. Zur Bestimmung als Phenylhydrazinsalz vgl. SI., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 49; *C.* **1922** III, 868.

$Na_2C_4H_2O_6$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LOCKE, *Am. Soc.* **46**, 1249. — $Hg_2C_4H_2O_6 + 1(?)H_2O$. Hygroskopisches, gelbes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 105° (SCHMALFUSS, BARTHMEYER, *H.* **160**, 200, 204). Explodiert weder beim Erhitzen noch durch Schlag. Ist gegen Wasser bei 0° beständig, wird bei etwas höherer Temperatur rasch zersetzt. Ist in siedendem absolutem Alkohol beständig.

b) ***β-Form, vielleicht Dioxyfumarsäure*** $C_4H_4O_6 = HO_2C\cdot C(OH){:}C(OH)\cdot CO_2H$ (H 541). Ist nach BÖESEKEN, DE VOOGD (*R.* **42**, 745) identisch mit der α-Form (Dioxymaleinsäure). — Die bei der Bildung der β-Form (H 541) genannte Verbindung $C_8H_{10}O_9$ war wahrscheinlich eine Verbindung von Monoacetyl-dioxymaleinsäure mit 1 Mol Essigsäure ($C_6H_6O_7 + C_2H_4O_2$).

2. **1.3-Dioxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.3), α.γ-Dioxy-α-methyl-glutaconsäure** $C_6H_8O_6 = HO_2C\cdot C(OH){:}CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

3-Oxy-1-äthoxy-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-dihydrazid $C_8H_{16}O_4N_4 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot C(O\cdot C_2H_5){:}CH\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. Vgl. 5-Hydrazino-5-oxy-4-äthoxy-2-methyl-dihydrofuran-carbonsäure-(2)-hydrazid, E I **18**, 530.

5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_7$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_7$.

1. ***1.2.3.4.5-Pentaoxy-pentan-carbonsäuren-(1). α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-n-capronsäuren, normale Hexonsäuren*** $C_6H_{12}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO_2H$.

a) ***d-Allonsäure*** $C_6H_{12}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CO_2H$ (E I 187). Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der freien Säure wurde das zugehörige Lacton mit Alkali behandelt und bei 0° mit verd. Salzsäure versetzt; $[\alpha]_D^0$: —10,0° (c = 2,5) (LEVENE, *J. biol. Chem.* **59**, 126).

b) ***d-Altronsäure*** $C_6H_{12}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ (E I 187). $[\alpha]_D^0$: +8,0° (Lösung des Calciumsalzes in verd. Salzsäure; c = 2,5) (LEVENE, *J. biol. Chem.* **59**, 126).

c) ***Gluconsäuren*** $C_6H_{12}O_7$, Formel I und II.

I. $HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(H)(OH)\cdot CO_2H$

II. $HO\cdot CH_2\cdot C(OH)(H)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\cdot CO_2H$.

α) ***d-Gluconsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) (H 542; E I 188).

Bildung und Darstellung.

Biochemische Bildungsweisen. Literatur: W. HENNEBERG, Handbuch der Gärungsbakteriologie, 2. Aufl., Bd. 2 [Berlin 1926], S. 195. — K. BERNHAUER, Die oxydativen Gärungen [Berlin 1932], S. 13, 15. — K. BERNHAUER in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 1056, 1078, 1081, 1309.

d-Gluconsäure bildet sich aus d-Glucose bei Einw. von Bact. gluconicum aus Kombucha (HERMANN, *Bio. Z.* **192**, 182, 195; **205**, 299; **214**, 364; vgl. a. RYWOSCH, *Umschau* **32**, 610; *C.* **1928** II, 2200) oder bei Einw. eines dem Bacterium xylinum nahestehenden Organismus unter Zusatz sehr geringer Mengen Buttersäure oder Calciumcarbonat (BERNHAUER, SCHÖN, *H.* **180**, 233). In Zuckernährlösungen in Gegenwart von Calciumcarbonat durch Kulturen nicht näher beschriebener, auf Chinasäurenährböden isolierter Bakterien (BUTKEWITSCH, *Bio. Z.* **159**, 411). Aus Glucose oder Saccharose durch Aspergillus-Arten (MOLLIARD, *C. r.* **174**, 881; **178**, 41, 163; FALCK, KAPUR, *B.* **57**, 921; BERNHAUER, *Bio. Z.* **153**, 517; **172**, 313, 316, 324; **197**, 282, 287, 301, 319, 325; *H.* **177**, 94; BE., WOLF, *H.* **177**, 271, 278; BU., *Bio. Z.* **154**, 178, 185; vgl. BU., *Bio. Z.* **131**, 338; **136**, 229; **142**, 204; AMELUNG, *H.* **166**, 175, 177, 196; WEHMER, *Bio. Z.* **197**, 420; SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 132, 140). Bei der Einw. von Glucoseoxydase aus Aspergillus niger auf d-Glucose (D. MÜLLER, *Bio. Z.* **199**, 156; vgl. M., *Bio. Z.* **205**, 111; **213**, 211). Aus Maltose durch Einw. von Aspergillus japonicus und Aspergillus cinnamomeus bei 34—36° (AMELUNG, *H.* **166**, 203) oder von Aspergillus fumaricus (SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 143). Durch Einw. verschiedener Penicillium-Arten auf d-Glucose (MAY, Mitarb., *J. biol. Chem.* **75**, 419; *Ind. Eng. Chem.* **21** [1929], 1198; HERRICK, MAY, *J. biol. Chem.* **77**, 185) sowie auf Saccharose (BUTKEWITSCH, *Bio. Z.* **182**, 102; vgl. dazu CHRZĄSZCZ, TIUKOW, *Bio. Z.* **204**, 122). Aus Saccharose bei Einw. von Citromyces-Arten (BU., *Bio. Z.* **154**, 181 Anm. 2; **182**, 100; vgl. BU., *Bio. Z.* **131**, 338; **136**, 229). Zur Bildung aus Glucose bei Einw. von Rhizopus-Arten vgl. TAKAHASHI, ASAI, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 86; *C.* **1927** II, 583. Über eine Bildung aus Saccharose an den Kalkwänden der Zuckermagazine unter dem Einfluß von Bakterien oder Pilzen vgl. STANĚK, *Z. Zuckerind. Böh.* **33**, 547; *C.* **1909** II, 662; v. LIPPMANN, *B.* **61**, 222.

Rein chemische Bildungsweisen; Darstellung. LING, NANJI (*J. Soc. chem. Ind.* **41**, 28 T; *C.* **1922** I, 1171) ändern das Verfahren von HERZFELD, LENART (*C.* **1919** III, 44; vgl. E I 3, 188) dahin ab, daß die Glucose-Lösung zunächst mit Calciumbromid und 0,025% Kobaltnitrat versetzt wird; dann wird das Brom durch einen langsamen Chlorstrom bei 45—50° unter öfterem Hinzufügen von Calciumcarbonat in Freiheit gesetzt, wobei sich allmählich Calciumgluconat bildet. HUDSON, ISBELL (*Am. Soc.* **51**, 2226; *Bur. Stand. J. Res.* **3**, 58; *C.* **1929** II, 1652) setzen bei der Oxydation von Glucose mit Brom unter Lichtausschluß Bariumbenzoat als Puffersubstanz zu. Isolierung von Gluconsäure aus dem durch Oxydation von Glucose mit Brom erhaltenen Reaktionsgemisch als Calciumsalz: HERZFELD, LENART, D. R. P. 303282; *C.* **1920** II, 600; *Frdl.* **13**, 1052; KAY, *Biochem. J.* **20**, 322; als Bariumsalz: KILIANI, *B.* **62**, 590. Darstellung von Gluconsäure aus Glucose durch Oxydation mit Hypochloriten in alkal. Lösung bei 0° unter Zusatz von Bromiden oder Jodiden, wobei als Alkali Kalilauge, Kalkmilch oder Magnesiumhydroxyd angewandt wird: Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 461370; *C.* **1928** II, 1382; *Frdl.* **16**, 2890; bei Verwendung von Alkalicarbonaten verläuft die Reaktion auch in der Wärme mit guter Ausbeute (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 473261; *C.* **1929** II, 351; *Frdl.* **16**, 2892). Darstellung aus Glucose durch Behandeln mit Chlorkalk-Lösung in Gegenwart von Calciumhydroxyd oder mit Bariumhypobromit-Lösung in Gegenwart von Bariumhydroxyd unter Einw. von Sonnenlicht oder Quarz-Quecksilberlicht: HÖNIG, RUZICZKA, *B.* **62**, 1434, 1436; vgl. dazu HÖ., TEMPUS, *B.* **57**, 788, 790. Zur Bildung aus Glucose durch Einw. von überschüssigem Jod bei Gegenwart von Soda vgl. CAJORI, *J. biol. Chem.* **54**, 618; durch Einw. von Bariumhypojodit-Lösung vgl. GOEBEL, *J. biol. Chem.* **72**, 812. Gluconsäure bildet sich neben anderen Produkten beim Erhitzen von d-Glucose mit Kupfer(II)-chlorid und Natriumcarbonat-Lösung (JENSEN, UPSON, *Am. Soc.* **47**, 3019, 3020). Zur Bildung von d-Gluconsäure aus Glucose beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd nach HEFFTER (*B.* **22** [1889], 1049) vgl. BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **33**, 345; BERT, *Bl.* [4] **33**, 733. Das Ammoniumsalz entsteht aus Glucose bei der Oxydation mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Ammoniak in 50%iger Ausbeute (INGVALDSEN, BAUMAN, *J. biol. Chem.* **41**, 147). d-Gluconsäure bildet sich in beträchtlicher Menge beim Erhitzen von Glucose mit Calciumdisulfit und Schwefeldioxyd in Wasser auf 130° (HÄGGLUND,

B. **62**, 438; vgl. dazu HÄ., *B.* **62**, 85). Gleichzeitige Darstellung von d-Gluconsäure und d-Galaktonsäure durch Einw. von Brom auf Milchzucker: KILIANI, *B.* **59**, 1472. — Die krystallisierte freie Säure erhält man durch Behandeln des Calciumsalzes mit Oxalsäure, Eingießen der wäßr. Lösung in ein Gemisch von Alkohol + Isoamylalkohol und Eindampfen unter vermindertem Druck (REHORST, *B.* **61**, 169).

Eigenschaften; chemisches und biochemisches Verhalten; Nachweis.

Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 110—112° und schmilzt unscharf bei 130—132° (REHORST, *B.* **61**, 168). $[\alpha]_D$: — 6,7° (Wasser; c = 3); infolge Lactonbildung nimmt die Drehung, besonders anfangs, rasch ab und geht dann in eine Rechtsdrehung über (R., *B.* **61**, 168, 170). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Calciumhydroxyd: DAVIS, SLATER, SMITH, *Biochem. J.* **20**, 1159.

Zur Überführung von d-Gluconsäure in das γ-Lacton (Syst. Nr. 2568) behandeln KEENAN, WEISBERG (*J. phys. Chem.* **33**, 793) Bariumgluconat mit verd. Schwefelsäure und bewahren die konz. Lösung der freien Säure längere Zeit über Calciumchlorid bei 50° auf. Krystallisierte d-Gluconsäure geht beim Erwärmen über Phosphorpentoxyd auf 78° unter 12 mm Druck in ein Gemisch aus γ- und δ-Lacton über (REHORST, *B.* **61**, 170). Geschwindigkeit der Lactonbildung in wäßr. Lösung: LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **68**, 738. Das Calciumsalz gibt bei 3-tägigem Behandeln mit Wasserstoffperoxyd bei 37° in Gegenwart von Calciumcarbonat Acetaldehyd, Oxalsäure und dl-Weinsäure sowie Ameisensäure und Essigsäure; bei geänderter Arbeitsweise erhält man 5-Keto-d-gluconsäure (Syst. Nr. 4753 O) oder Formaldehyd u. a. (BERNHAUER, NISTLER, *Bio. Z.* **205**, 238). KILIANI (*B.* **55**, 80) erhielt 5-Keto-d-gluconsäure neben Zuckersäure bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) auf d-Gluconsäurelacton bei Zimmertemperatur. d-Gluconsäure reduziert alkal. Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung bei Wasserbadtemperatur (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1687). Wird durch 3-stdg. Kochen mit 0,1 n-Salzsäure nicht verändert (KI., *B.* **55**, 501). Ammonium- und Calciumgluconat liefern beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2) und rotem Phosphor n-Capronsäure (O. TH. SCHMIDT, *A.* **476**, 269).

Bei der Einw. von Bact. gluconicum aus Kombucha auf Gluconsäure sowie auf Natrium- und Calciumgluconat, bei der Einw. von Bact. xylinum auf Calciumgluconat (HERMANN, *Bio. Z.* **214**, 361, 363; vgl. H., *Bio. Z.* **205**, 301) und bei der Oxydation von schwach alkalischer Calciumgluconat-Lösung durch einen dem Bacterium xylinum nahestehenden Organismus (BERNHAUER, SCHÖN, *H.* **180**, 236) erhält man 5-Keto-d-gluconsäure (Syst. Nr. 4753 O). Bei der anaeroben Vergärung von Calciumgluconat durch Bact. lactis aerogenes bei 37° entstehen Kohlendioxyd, Essigsäure und Milchsäure, neben wenig Alkohol, Acetoin und Bernsteinsäure (KAY, *Biochem. J.* **20**, 326); bei Gegenwart von Na_2SO_3 läßt sich Acetaldehyd isolieren (NAGAI, *Bio. Z.* **141**, 267). d-Gluconsäure gibt bei der anaeroben Vergärung durch Bact. coli commune bei 37° in Gegenwart von überschüssigem festem Calciumcarbonat je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure und Kohlendioxyd (KAY, *Biochem. J.* **20**, 324, 326). Reduktion von Methylenblau durch Gluconsäure in Gegenwart ruhender Bact. coli: QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 650. Calciumgluconat wird durch thermophile Bakterien aus Schmutzwasser unter Bildung von Methan und Kohlendioxyd vergoren (COOLHAAS, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [II] **75**, 165; *Ber. Physiol.* **40**, 440; *C.* **1928** II, 1342).

Bei der Einw. von Aspergillus niger japonicus auf Calciumgluconat-Lösung bei 35° erhält man Calciumcitrat neben kleineren Mengen Calciumoxalat; bei Anwendung von Aspergillus niger cinnamomeus erhält man Calciumoxalat, mitunter neben wenig Calciumcitrat (WEHMER, *B.* **58**, 2616, 2617, 2618; AMELUNG, *H.* **166**, 181). Gleichzeitige Bildung von Citronensäure und Oxalsäure durch Einw. einer Aspergillus niger-Varietät auf Calciumgluconat: BERNHAUER, *Bio. Z.* **197**, 328, 335. WALKER, SUBRAMANIAM, CHALLENGER (*Soc.* **1927**, 3048) isolierten aus den Produkten der Umwandlung von Calciumgluconat durch Aspergillus niger-Kulturen citronensaures und zuckersaures Calcium; BUTKEWITSCH (*Bio. Z.* **142**, 205; **154**, 182) erhielt mit Aspergillus niger-Kulturen nur Oxalsäure. Durch Aspergillus mutatus wird das Natriumsalz der d-Gluconsäure zu Natriumoxalat, das Calciumsalz zu Calciumcarbonat abgebaut (WEHMER, *B.* **62**, 2672). Calciumgluconat wird in 15%iger (nicht aber in 10%iger) Lösung durch entarteten Aspergillus fumaricus in Calciumcitrat übergeführt (SCHREYER, *B.* **58**, 2647; *Bio. Z.* **202**, 135, 145). Bei längerer Einw. von Rhizopusarten auf das Calciumsalz der Gluconsäure entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Fumarsäure und Bernsteinsäure (TAKAHASHI, ASAI, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 86; *C.* **1927** II, 583).

Physiologisches Verhalten von d-Gluconsäure: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 977. Nährwert für Ratten: ARIYAMA, TAKAHASI, *Bio. Z.* **216**, 273.

d-Gluconsäure gibt in 0,4%iger Lösung beim Erwärmen mit Indol und konz. Schwefelsäure eine gelbbraune (DISCHE, POPPER, *Bio. Z.* **175**, 387), beim Erhitzen mit alkoh.

Carbazol-Lösung und konz. Schwefelsäure eine rote Färbung; erhitzt man die Probe zunächst mit konz. Schwefelsäure und stellt dann die Carbazol-Reaktion an, so tritt eine lila Färbung auf (DI., *Bio. Z.* **189**, 79). — Das Phenylhydrazid schmilzt bei 197° (FALCK, KAPUR, *B.* **57**, 922), bei 200° (Zers.) (SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 151).

Salze der d-Gluconsäure (d-Gluconate).

$NH_4C_6H_{11}O_7$ (bei 60°). Optisches Verhalten der Krystalle: KEENAN, WEISBERG, *J. phys. Chem.* **33**, 791. F: 155—157° (unkorr.) (INGVALDSEN, BAUMAN, *J. biol. Chem.* **41**, 147). $[\alpha]_D^{20}$: +13,6° (Wasser (?); p = 2) (I., B.). — $NaC_6H_{11}O_7$ (bei 90°). Optisches Verhalten der Krystalle: KEE., W., *J. phys. Chem.* **33**, 792. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Blei- und Quecksilbersalze: LUDWIG, *Bio. Z.* **210**, 373. Über Wasser-Öl-Emulsionen mit Natriumgluconat als Emulgierungsmittel vgl. KRANTZ, GORDON, *Colloid Symp. Mon.* **6**, 179; *C.* **1929** II, 2166. — $KC_6H_{11}O_7$ (bei 90°). Optisches Verhalten der Krystalle: KEE., W., *J. phys. Chem.* **33**, 792. — $Mg(C_6H_{11}O_7)_2$ + ca. $3H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Verliert im Hochvakuum bei 98° nur schwer das Krystallwasser (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 461370; *C.* **1928** II, 1382; *Frdl.* **16**, 2890). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$. Färbt sich bei 120° braun (FALCK, KAPUR, *B.* **57**, 922). Gibt das Krystallwasser bei 3-tägigem Trocknen bei 37° ab (KAY, *Biochem. J.* **20**, 322; vgl. a. MAY, Mitarb., *J. biol. Chem.* **75**, 420). Verhalten beim Trocknen im Vakuum: BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **33**, 347. Verbrennungswärme: 584,86 kcal/Mol (DAVIS, SLATER, SMITH, *Biochem. J.* **20**, 1159). Leicht löslich in heißem Wasser; löst sich in Wasser bei 18° zu 3,5% (F., K., *B.* **57**, 922). $[\alpha]_D^{20}$: +6,3° (Wasser; c = 17; übersättigte Lösung?) (BUTKEWITSCH, *Bio. Z.* **154**, 180); auf wasserfreies Salz bezogen: $[\alpha]_D^{20}$: +8,5° (Wasser; c = ca. 3) (HUDSON, ISBELL, *Am. Soc.* **51**, 2227; *C.* **1929** II, 1652), +9,8° (Wasser; c = 3) (MAY, Mitarb.) Über Wasser-Öl-Emulsionen mit Calciumgluconat als Emulgierungsmittel vgl. KRANTZ, GORDON, *Colloid Symp. Mon.* **6**, 179; *C.* **1929** II, 2166. Wärmetönung beim Lösen in Wasser bei 40°: D., SL., SM. Wird unter der Bezeichnung Calcium Sandoz therapeutisch verwendet (WOBBE, *Ar.* **265**, 720; WÜLFING, *Dtsch. med. Wschr.* **54**, 1884; *C.* **1929** I, 672). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 105°). F: 153° (Zers.) (FALCK, KAPUR, *B.* **57**, 922; vgl. SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 151). $[\alpha]_D^{20}$: +9,0° (Wasser; c = 3) (MAY, Mitarb., *J. biol. Chem.* **75**, 421). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$ (bei 65°). F: 142° (SCH., *Bio. Z.* **202**, 151). Optisches Verhalten der Krystalle: KEENAN, WEISBERG, *J. phys. Chem.* **33**, 792. — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 97° (SCH., *Bio. Z.* **202**, 150). Gibt beim Trocknen bei 80° $2H_2O$ ab. — $HgC_6H_{11}O_7$. Zur Bildung vgl. BERT, *Bl.* [4] **33**, 733. — $TlC_6H_{11}O_7$. Prismen (aus Wasser oder Methanol). Zwei Präparate zeigten: a) F: 134—144° (Zers.); $[\alpha]_D$: +3,3° (Wasser; c = 4,2); b) F: 133—138° (Zers.); $[\alpha]_D$: +4,4° (Wasser; c = 3,9) (MENZIES, KIESER, *Soc.* **1928**, 189). Leicht löslich in Wasser (M., K.). Liefert beim Erhitzen mit Thallium(I)-hydroxyd Hexathallium-gluconat (M., K.). Wird durch Wasser nicht hydrolysiert (M., K.). — $Tl_6C_6H_6O_7$. Gelbes Pulver. Ist in wäßr. Lösung linksdrehend (M., K., *Soc.* **1928**, 189). Wird in Wasser zu Thallium(I)-gluconat hydrolysiert (M., K.). — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 65°). Optisches Verhalten der Krystalle: KEENAN, WEISER, *J. phys. Chem.* **33**, 793. — Komplexes Wismutsalz. Amorph. Löslich in Alkalilaugen, ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren zersetzt (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3; *C.* **1927** II, 1729). Wirkung auf Mäusespirochäten: B., Mitarb. — $UO_2(C_6H_{11}O_7)_2 + xH_2O$. Citronengelbe, geruchlose, stark sauer schmeckende Krystalle. Sintert bei 60—70° und schmilzt bei 105° bis 110° unter Zersetzung (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 255). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

2.3-Dimethyl-d-gluconsäure $C_8H_{16}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_2\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige δ-Lacton (Syst. Nr. 2568) entsteht aus 2.3-Dimethyl-d-glucose bei der Oxydation mit Brom bei 30—35° (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **65**, 539). — $[\alpha]_D^{0}$: +22,5° → $[\alpha]_D^{20}$: +40,4° (Gleichgewichtswert nach 24 Std.) (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 3) (L., M.). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in wäßr. Lösung: L., SIMMS, *J. biol. Chem.* **68**, 738. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +44,1° (verd. Natronlauge; c = 8) (L., M.).

2.3.4-Trimethyl-d-gluconsäure $C_9H_{18}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. CHARLTON, HAWORTH, PEAT, *Soc.* **1926**, 98 Anm.; LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **68**, 738. — *B.* Das zugehörige δ-Lacton (Syst. Nr. 2568) entsteht aus 2.3.4-Trimethyl-d-glucose bei der Oxydation mit Brom bei 30—35° (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **65**, 542). — $[\alpha]_D^{0}$: +38,4° → $[\alpha]_D^{20}$: +47,2° (Gleichgewichtswert nach 24 Std.) (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 1) (L., M., *J. biol. Chem.* **68**, 743 Anm. 4; **70**, 346 Anm.). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in wäßr. Lösung: L., S., *J. biol. Chem.* **68**, 738. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +64,4° (verd. Natronlauge; c = 2) (L., M., *J. biol. Chem.* **65**, 542).

3.5.6-Trimethyl-d-gluconsäure $C_9H_{18}O_7 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige γ-Lacton (Syst. Nr. 2568) entsteht aus 3.5.6-Tri-

methyl-d-glucose bei der Oxydation mit Brom bei 30—35° (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **65**, 541). — $[\alpha]_D^{20}$: —6,3° → $[\alpha]_D^{20}$: +5,4° (Gleichgewichtswert nach 24 Std.) (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 1,8) (L., M., *J. biol. Chem.* **65**, 541). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in wäßr. Lösung: L., SIMMS, *J. biol. Chem.* **68**, 738. — Natriumsalz. An verschiedenen Präparaten wurde beobachtet: $[\alpha]_D^{20}$: +24,0° (verd. Natronlauge; c = 4) (L., M., *J. biol. Chem.* **65**, 541), +29,7°, +31,0° (verd. Natronlauge; c = 5) (L., M., *J. biol. Chem.* **74**, 709).

2.3.4.5-Tetramethyl-d-gluconsäure $C_{10}H_{20}O_7$ = HO·CH_2·[CH(O·CH_3)]$_4$·CO_2H. *B.* Entsteht bei der Hydrolyse von Oktamethyl-melibionsäure-methylester (Syst. Nr. 4763 B) mit 7%iger wäßriger Salzsäure bei 90° (HAWORTH, LOACH, LONG, *Soc.* **1927**, 3153). — Bei der Destillation bei 164° (Badtemperatur) und 0,05 mm Druck erhält man eine Verbindung $C_{20}H_{36}O_{13}$ (zäher Sirup) (H., L., L.). Liefert bei Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) und nachfolgender Veresterung 2.3.4.5-Tetramethyl-d-zuckersäure-dimethylester (H., L., L.).

2.3.4.6-Tetramethyl-d-gluconsäure, H 3, 544 als α.β.δ.ε-Tetrakismethyläther-d-glykonsäure (= 2.3.5.6-Tetramethyl-d-gluconsäure) bezeichnet, $C_{10}H_{20}O_7$=CH_3·O·CH_2·CH(OH)·[CH(O·CH_3)]$_3$·CO_2H. *B.* Das entsprechende Lacton (Syst. Nr. 2568) entsteht in 80%iger Ausbeute beim Behandeln von 2.3.4.6-Tetramethyl-d-glucose mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 60°, neben d(+)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure (HIRST, *Soc.* **1926**, 355, 356). — Zur optischen Drehung der Säure vgl. LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **65**, 542; DREW, GOODYEAR, HAWORTH, *Soc.* **1927**, 1242. Opt. Drehung des Gleichgewichtsgemisches mit dem Lacton (ca. 5% Lacton) $[\alpha]_D^{18}$: +29,6° (Wasser; c = 2) (HA., HI., MILLER, *Soc.* **1927**, 2440); $[\alpha]_{546,1}^{18}$: +32° (Wasser; c = 1,6) (D., G., HA.). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in wäßr. Lösung: LEV., SIMMS, *J. biol. Chem.* **68**, 738; D., G., HA. Das Lacton gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 70—90° 2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure und d(+)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure (HA., HI., LEARNER, *Soc.* **1927**, 2440). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +76,4° (Lösung des Lactons in Natronlauge; c = 4) (LEV., M.).

2.3.4.5.6-Pentamethyl-d-gluconsäure $C_{11}H_{22}O_7$ = CH_3·O·CH_2·[CH(O·CH_3)]$_4$·CO_2H. *B.* Durch erschöpfende Methylierung von d-gluconsaurem Calcium erst mit Dimethylsulfat und 30%iger Natronlauge, darauf mit Methyljodid und Silberoxyd (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **65**, 543). — Sirup. Kp_1: 155°. $[\alpha]_D^{20}$: +22,5° (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 4). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +53,7° (in verd. Natronlauge; c = 5).

2.3.4.6-Tetramethyl-d-gluconsäure-methylester $C_{11}H_{22}O_7$ = CH_3·O·CH_2·CH(OH)·[CH(O·CH_3)]$_3$·CO_2·CH_3. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetramethyl-d-gluconsäure-δ-lacton (Syst. Nr. 2568) bei der Einw. von Methyljodid und Silberoxyd in Wasser bei 40° (PRYDE, *Soc.* **125**, 521). — Bewegliches Öl. n_D^{15}: 1,4480. — Läßt sich nur schwierig durch fünfmalige Einw. von Methyljodid und Silberoxyd in Pentamethyl-d-gluconsäure-methylester überführen.

2.3.4.5.6-Pentamethyl-d-gluconsäure-methylester $C_{12}H_{24}O_7$ = CH_3·O·CH_2·[CH(O·CH_3)]$_4$·CO_2·CH_3. *B.* Bei wiederholter Methylierung von 2.3.4.6-Tetramethyl-d-gluconsäure-methylester mit Methyljodid und Silberoxyd (PRYDE, *Soc.* **125**, 521). — Bewegliches Öl. Kp_1: 100°. n_D^{15}: 1,4412. $[\alpha]_{546,1}$: +24,9° → +21,9° (Endwert nach 4 Monaten) (Wasser; c = 1,4). $[\alpha]_{546,1}$: +42,7° (Alkohol; c = 1,1).

Pentaacetyl-d-gluconsäure-amid $C_{16}H_{23}O_{11}N$ = CH_3·CO·O·CH_2·[CH(O·CO·CH_3)]$_4$·CO·NH_2. *B.* Aus Pentaacetyl-d-gluconsäure-nitril beim Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoff (ZEMPLÉN, KISS, *B.* **60**, 170). — Prismen (aus Alkohol). F: 183,5—184°. $[\alpha]_D^{21,4}$: +20,8° (Pyridin; p = 4). Leicht löslich in heißem Pyridin und Eisessig, etwas schwerer in heißem Chloroform, schwer löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

d-Gluconsäure-nitril $C_6H_{11}O_5N$ = HO·CH_2·[CH(OH)]$_4$·CN. *B.* Aus Pentaacetyl-d-gluconsäure-nitril in Alkohol beim Versetzen mit 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ZEMPLÉN, *B.* **60**, 172). — Plättchen (aus Alkohol). F: 115—120° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Pyridin, schwer löslich in Alkohol und Aceton. — $[\alpha]_D^{21}$: +8,8° (Wasser; p = 3). — Wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu d-gluconsaurem Ammonium verseift. Liefert mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad Pentaacetyl-d-gluconsäure-nitril.

Pentaacetyl-d-gluconsäure-nitril $C_{16}H_{21}O_{10}N$ = CH_3·CO·O·CH_2·[CH(O·CO·CH_3)]$_4$·CN (H 545). *B.* u. *Darst.* Die Darstellung aus Glucoseoxim wird dadurch verbessert, daß man das aus d-Glucose dargestellte Oxim nicht isoliert, sondern direkt in acetyliertes Nitril überführt (ZEMPLÉN, KISS, *B.* **60**, 168). Aus d-Gluconsäure-nitril bei Einw. von Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (Z., *B.* **60**, 173). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84,5° (Z.). $[\alpha]_D^{20}$: +46,2° (Chloroform; p = 3) (Z., K.). — Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung in Chloroform unter Kühlung mit einer Kältemischung und nachfolgendem Schütteln mit Wasser oder beim Erwärmen mit Alkohol und 10%iger Schwefel-

säure und Behandeln des freien Nitrils mit Bariumhydroxyd und Silbercarbonat erhält man d-Arabinose (Z., K.). Gibt beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit 10%iger Schwefelsäure d-Gluconsäurenitril (Z.). Liefert mit Eisessig-Bromwasserstoff Pentaacetyl-d-gluconsäure-amid (Z., K.).

d-Gluconsäure-hydrazid $C_6H_{14}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (E I 189). F: 142° (VAN MARLE, *R.* **39**, 552), 143° (KILIANI, *B.* **59**, 1477). Sehr schwer löslich in Alkohol und Pyridin (VAN M.). $[\alpha]_D^{18}$: +30,4° (Wasser); $[\alpha]_D^{16}$: +20,9° (Pyridin) (VAN M.).

β) ***l-Gluconsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II auf S. 348) (H 545). Zur Darstellung nach E. FISCHER (*B.* **23** [1890], 2611) vgl. KILIANI, *B.* **55**, 101; **58**, 2349; **59**, 1470; UPSON, SANDS, WHITNAH, *Am. Soc.* **50**, 519. — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung mit wenig Salzsäure und mehrtägigen Aufbewahren des erhaltenen Sirups in das Lacton (Syst. Nr. 2568) über (K., *B.* **55**, 501). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Tafeln (K., *B.* **58**, 2350). — Brucinsalz $C_6H_{12}O_7 + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 181—182°; $[\alpha]_D^{20}$: —25,4° (c = 4) (U., S., WH., *Am. Soc.* **50**, 524; vgl. K., *B.* **58**, 2351).

3.4.5.-Trimethyl-2 (oder 6)-carbomethoxy-l-gluconsäure-nitril $C_{11}H_{19}O_7N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_3 \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CN$ oder $CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$ s. bei 3.4.5-Trimethyl-2(oder 6)-carbomethoxy-l-mannonsäurenitril (S. 353).

d) ***Gulonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$, Formel III und IV.

```
          H   OH  H   H                          OH  H   OH  OH
III. HO·CH2·C———C———C———C·CO2H        IV. HO·CH2·C———C———C———C·CO2H.
          OH  H   OH  OH                         H   OH  H   H
```

α) ***d-Gulonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel III) (H 546). $[\alpha]_D^{20}$: +1,6° (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 2) (LEVENE, *J. biol. Chem.* **59**, 125). Elektrolytische Dissoziationskonstante k (bezogen auf Aktivitäten) bei 25°: $2,1 \times 10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (L., SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 44). Geschwindigkeit der Lactonbildung in 0,25 m-wäßriger Lösung bei 25°, auch in Gegenwart von 1 Mol Chlorwasserstoff: L., S., *J. biol. Chem.* **65**, 33, 41, 43.

β) ***l-Gulonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel IV).

l-Gulonsäure-hydrazid $C_6H_{14}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der l-Gulonsäure durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (VAN MARLE, *R.* **39**, 555). — Sirup. $[\alpha]_D^{18}$: +4,3° (Wasser).

```
                                   H    OH   OH   OH
e) d-Talonsäure C6H12O7 = HO·CH2·C ——— C ——— C ——— C·CO2H (H 546; E I 189).
                                   OH   H    H    H
```

B. Zur Bildung aus d-Galaktonsäure-lacton nach E. FISCHER (*B.* **24** [1891], 3623) vgl. HEDENBURG, CRETCHER, *Am. Soc.* **49**, 479. Aus d-Talose durch Oxydation mit Brom (v. BRAUN, BAYER, *B.* **58**, 2221). — Krystalle mit $0,5H_2O$ (aus wäßr. Alkohol). F: 125°; $[\alpha]_D^{25}$: +16,7° (nach 3 Min.) → +5,7° (nach 20,5 Stdn.) → —21,6° (nach 240 Stdn.) (Wasser; c = 4) (H., C.). Das Gleichgewichtsgemisch enthält 28% freie Säure und 72% Lacton (H., C.). — Brucinsalz $C_6H_{12}O_7 + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Hygroskopisch. Ist schwer zu reinigen und eignet sich nicht zur Charakterisierung der Säure (H., C., *Am. Soc.* **49**, 481).

f) ***Mannonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$, Formel V und VI.

```
        H   H   OH  OH                        OH  OH  H   H
V. HO·CH2·C———C———C———C·CO2H        VI. HO·CH2·C———C———C———C·CO2H.
        OH  OH  H   H                         H   H   OH  OH
```

α) ***d-Mannonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel V) (H 547; E I 189). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von d-Glucose mit Kupfer(II)-chlorid und Natriumcarbonat-Lösung (JENSEN, UPSON, *Am. Soc.* **47**, 3019, 3020). Das Calciumsalz entsteht beim Erhitzen von d-Mannose mit Calciumdisulfit-Lösung (1,2 g Calciumoxyd und 4 g Schwefeldioxyd auf 100 cm³) auf 130° (HÄGGLUND, URBAN, *B.* **62**, 2048). Bei der Sulfitzellstoffkochung (HÄ., JOHNSON, *Svensk kem. Tidskr.* **41**, 57; *Wochbl. Papierf.* **60**, 513; *C.* **1929** I, 2935). — $[\alpha]_D^{20}$: +15,6° (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 2) (LEVENE, *J. biol. Chem.* **59**, 125). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in 0,25 m-wäßriger Lösung bei 25°: L., SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 33, 42. — Komplexes Wismutsalz. Amorph. Löslich in Alkalilaugen, ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren zersetzt (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3; *C.* **1927** II, 1729). Wirkung auf Mäusespirochäten: B., Mitarb. — Brucinsalz $C_6H_{12}O_7 + C_{23}H_{26}O_4N_2$. F: 212° (JE., U.). $[\alpha]_D^{20}$: —27,4° (Wasser; c = 3) (JE., U.; H., Jo.).

2.3.4.6 - Tetramethyl - d - mannonsäure $C_{10}H_{20}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem durch Oxydation von 2.3.4.6-Tetramethyl-d-mannose mit Bromwasser erhaltenen zugehörigen Lacton (vgl. E I **18**, 406) beim Behandeln mit Natronlauge bei 50° (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **60**, 171). Zur Reindarstellung eignet sich das Phenylhydrazid (DREW, GOODYEAR, HAWORTH, *Soc.* **1927**, 1243). — $[\alpha]_D^{20}$: 17,5° → +29,5° (2 Stdn.) → +42,0° (Endwert nach 24 Stdn.; Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 3) (LEV., M.; vgl. D., GOO., H.). — Das Gleichgewichtsgemisch in wäßr. Lösung (c = 1,9) besteht aus 64% Säure und 36% Lacton (D., GOO., H.). Geschwindigkeit der Lactonbildung in 0,25 m-wäßriger Lösung bei 25°: LEV., SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 33, 42; vgl. D., GOO., H.; GREENE, LEWIS, *Am. Soc* **50**, 2817. Das Lacton gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) auf 90° 2.3.4-Trimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure (S. 357) (GOO., H., *Soc.* **1927**, 3145).

2.3.5.6-Tetramethyl-d-mannonsäure $C_{10}H_{20}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Einw. von 0,4 n-Natronlauge auf 2.3.5.6-Tetramethyl-d-mannonsäure-lacton (F: 107°; Syst. Nr. 2568) bei 50° (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **60**, 169). — $[\alpha]_D^{20}$: —25,3° → +48,2° (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 2) (L., M.). Über die optische Drehung und die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts mit dem Lacton in Wasser vgl. DREW, GOODYEAR, HAWORTH, *Soc.* **1927**, 1243; L., SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 33, 42. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —22,5° (verd. Natronlauge; c = 2) (L., M.).

d-Mannonsäure-amid $C_6H_{13}O_6N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 190). Zur Bildung aus d-Mannonsäurelacton vgl. VAN WIJK, *R.* **40**, 232. — F: 176° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: —17,2° (Wasser; c = 0,5).

d-Mannonsäure-hydrazid $C_6H_{14}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der d-Mannonsäure durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (VAN MARLE, *R.* **39**, 553). — Blättchen (aus 70%igem Alkohol). F: 161° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —2,7° bis —3,0° (Wasser); $[\alpha]_D^{14}$: —38,8° (Pyridin).

β) ***l-Mannonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel VI) (H 547; E I 190). *B.* Zur Darstellung neben l-Gluconsäure aus l-Arabinose nach KILIANI (*B.* **19** [1886], 3033 und E. FISCHER (*B.* **23** [1890], 2611) vgl. K., *B.* **55**, 100; **58**, 2349; **59**, 1470; UPSON, SANDS, WHITNAH, *Am. Soc.* **50**, 519. — Bei der Oxydation des Lactons mit 45%iger Salpetersäure (D: 1,28) bei 17—18° erhält man nach ca. 9 Tagen l-Mannuronsäure-lacton (Syst. Nr. 4753 H) (abgetrennt als Semicarbazon) (K., *B.* **56**, 2019), bei Anwendung von 63,2%iger Salpetersäure (D: 1,39) und Zimmertemperatur läßt sich nach 10 Tagen (K., *B.* **54**, 465), bei Anwendung von 32,3%iger Salpetersäure (D: 1,20) (vgl. H **3**, 580) und Erwärmen auf 50° nach 24 Stdn. (K., *B.* **61**, 1163; vgl. a. K., *B.* **58**, 2356) Mannozuckersäure-dilacton (Syst. Nr. 2842) neben wenig l-Mannuronsäure-lacton isolieren. Das γ-Lacton gibt bei der erschöpfenden Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd in Methanol nicht näher beschriebenen 2.3.5.6-Tetramethyl-l-mannonsäure-methylester $C_{11}H_{22}O_7$, der beim Kochen mit 0,5 n-Natronlauge und anschließenden Einengen der mit Salzsäure neutralisierten Lösung im Vakuum bei 100° in 2.3.5.6-Tetramethyl-l-mannonsäure-lacton übergeht (UPSON, SANDS, WHITNAH, *Am. Soc.* **50**, 520). — Brucinsalz. F: 161—162°; $[\alpha]_D^{20}$: —15,8° (c = 4) (UPSON, SANDS, WHITNAH, *Am. Soc.* **50**, 524).

3.4.6 - Trimethyl - 2 (?) - carbomethoxy - l - mannonsäure $C_{11}H_{20}O_9 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_2 \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester und Kaliumcyanid auf 2.3.5-Trimethyl-l-arabofuranose in Wasser bei 5° und nachfolgenden Behandlung der Reaktionsprodukte mit Chlorwasserstoff in Äther (HAWORTH, PEAT, *Soc.* **1929**, 355). — Krystalle. F: 155°. Löslich in Äther.

3.4.5 - Trimethyl - 2 (oder 6) - carbomethoxy - l - mannonsäure - nitril oder **3.4.5 - Trimethyl - 2 (oder 6) - carbomethoxy - l - gluconsäure - nitril** $C_{11}H_{19}O_7N = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_3 \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CN$ oder $CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Entsteht neben dem nicht isolierten flüssigen Epimeren bei der Einw. von Chlorameisensäure-methylester auf eine Lösung von 2.3.4-Trimethyl-l-arabopyranose in verd. Kaliumcyanid-Lösung unter Kühlung (HAWORTH, PEAT, *Soc.* **1929**, 354). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 100—102°. — Zersetzt sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung. Wird aus wäßr. Lösung durch Bariumhydroxyd-Lösung gefällt. Reduziert Fehlingsche Lösung erst nach 5 Min. langem Kochen.

l-Mannonsäure-hydrazid $C_6H_{14}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (E I 190). *B.* Zur Bildung aus l-Mannonsäure-lacton und Hydrazinhydrat vgl. noch KILIANI, *B.* **58**, 2361. — F: 161°. 1 Tl. löst sich in 15 Tln. kaltem Wasser.

g) ***d-Idonsäure*** $C_6H_{12}O_7 = HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ (H 548; E I 190; dort als l-Idonsäure bezeichnet). Die freie Säure dreht nach rechts (LEVENE, *J. biol. Chem.* **59**, 125).

d-Idonsäure-hydrazid $C_6H_{14}O_6N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der d-Idonsäure durch Kochen mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (VAN MARLE, *R.* **39**, 556). — Sirup. $[\alpha]_D^{15}$: —21,8° (Wasser).

h) ***Galaktonsäuren*** $C_6H_{12}O_7$, Formel I und II.

$$\text{I. } HO\cdot CH_2\cdot \underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}\cdot CO_2H \qquad \text{II. } HO\cdot CH_2\cdot \underset{H}{\overset{OH}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{OH}{\overset{H}{C}}—\underset{H}{\overset{OH}{C}}\cdot CO_2H$$

α) ***d-Galaktonsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) (H 549; E I 191). *B.* Über die Bildung aus d-Galaktose beim Schütteln mit Bromwasser vgl. HEDENBURG, CRETCHER, *Am. Soc.* **49**, 479. Neben Schleimsäure (S. 380) bei 14-tägiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,20) auf d-Galaktose (Syst. Nr. 4753 K) bei Zimmertemperatur (KILIANI, *B.* **54**, 461). Das Ammoniumsalz entsteht in 50%iger Ausbeute beim Behandeln von d-Galaktose mit Quecksilber(II)-acetat in verd. Ammoniak (INGVALDSEN, BAUMAN, *J. biol. Chem.* **41**, 148). d-Galactonsäure entsteht ferner aus d-Galaktose beim Behandeln mit Calciumhypochlorit-Lösung in Gegenwart von Brom (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 461370; *C.* **1928** II, 1382; *Frdl.* **16**, 2890), mit Chlorkalk-Lösung in Gegenwart von Calciumhydroxyd unter Bestrahlung mit Quarz-Quecksilber-Licht oder mit Bariumhypobromit in Gegenwart von Bariumhydroxyd unter Einw. von Sonnenlicht oder von Quarz-Quecksilber-Licht (HÖNIG, RUZICZKA, *B.* **62**, 1434). Gleichzeitige Gewinnung von d-Galaktonsäure und d-Gluconsäure durch Einw. von Bromwasser auf Milchzucker: KI., *B.* **59**, 1472. Aus Glucuronogalaktonsäure (Syst. Nr. 4763 B) beim Kochen mit Barytwasser (HEIDELBERGER, KENDALL, *J. biol. Chem.* **84**. 648). Reinigung über das Calciumsalz: KI., *B.* **55**, 95; über das Cadmiumsalz: KI., *B.* **59**, 1471. — F: 147,5° (PRYDE, *Soc.* **123**, 1812). Schmilzt als Hydrat $C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$ bei 122° (KI., *B.* **55**, 95). $[\alpha]_D$: —11,2° (Anfangswert) → —57,8° (Endwert nach 23 Tagen; Wasser; c = 1) (PR.). $[\alpha]_D^{0}$: —8,0° (Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 2,5) (LEVENE, *J. biol. Chem.* **59**, 125). Geschwindigkeit der Lactonbildung in reiner oder 1 Mol Salzsäure enthaltender 0,25 m-wäßriger Lösung bei 25°: L., SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 33, 41, 43. — Bei der Oxydation mit Brom in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat bilden sich Schleimsäure und wahrscheinlich l-Galakturonsäure (KI., *B.* **58**, 2357). Bei 2-tägiger Einw. von 45%iger Salpetersäure bei Zimmertemperatur erhält man Schleimsäure neben viel unveränderter d-Galaktonsäure (KI., *B.* **58**, 2355; vgl. KI., *B.* **56**, 2018). d-Galaktonsäure bildet bei Einw. von Eisessig in Gegenwart von konz. Salzsäure (D: 1,19) oder besser von 55%iger Salpetersäure ein Monoacetylderivat (S. 355) (KI., *B.* **58**, 2354). — Zum Nachweis von d-Galaktonsäure als Calcium- oder Cadmiumsalz vgl. KI., *B.* **58**, 2358 Anm. 36.

$NH_4C_6H_{11}O_7$. Nadeln (aus Alkohol). F: 155—157° (INGVALDSEN, BAUMAN, *J. biol. Chem.* **41**, 148). $[\alpha]_D^{20}$: +3,3° [Wasser (?); p = 2] (I., B.). — $NaC_6H_{11}O_7 + 2H_2O$. 1 Tl. löst sich in 8,49 Tln. Wasser (KILIANI, *B.* **58**, 2358). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystalle (aus Wasser) (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 461370; *C.* **1928** II, 1382; *Frdl.* **16**, 2890). — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$. Leicht löslich in heißem Wasser (KI., *B.* **54**, 461). — $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Bildet leicht übersättigte Lösungen (KI., *B.* **58**, 2358 Anm. 36). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$. Säulen und Tafeln; verliert das Krystallwasser beim Erhitzen auf 110° (KI., *B.* **59**, 1472). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° ab (HEIDELBERGER, KENDALL, *J. biol. Chem.* **84**, 648). — Komplexes Wismutsalz. Amorph. Löslich in Alkalilaugen, ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren zersetzt (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3; *C.* **1927** II, 1729). Wirkung auf Mäusespirochäten: B., Mitarb. — Über ein Doppelsalz aus d-galaktonsaurem und schleimsaurem Calcium vgl. KI., *B.* **58**, 2352. — Cinchoninsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und kaltem 95%igem Alkohol (KI., *B.* **56**, 2018 Anm. 4).

6-Methyl-d-galaktonsäure $C_7H_{14}O_7 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Methyl-d-galaktose bei 24—36-stdg. Kochen der wäßr. Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd in Gegenwart von Calciumcarbonat oder beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad (FREUDENBERG, SMEYKAL, *B.* **59**, 104, 105). — Blättchen. F: 156° (nach dem Trocknen bei 12 mm und 78°). $[\alpha]_{546,0}^{18}$: —5,5° (nach 5 Min.) → —40,2° (Endwert nach 8 Tagen; Wasser; c = 9). — Liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbad das nicht krystallisierende Lacton. Wird beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad nicht verändert. — $NH_4C_7H_{13}O_7$. Krystalle (aus Wasser). F: 185°. Drehung etwa +30°.

2.3.4.6-Tetramethyl-d-galaktonsäure $C_{10}H_{20}O_7$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_3 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 2.3.4.6-Tetramethyl-d-galaktonsäurelacton beim Oxydieren von 2.3.4.6-Tetramethyl-d-galaktose mit Bromwasser bei 30—35° (PRYDE, *Soc.* **123**, **1814**; HAWORTH, RUELL, WESTGARTH, *Soc.* **125**, 2473). — Krystalle. F: 84° (H., R., W.). Schwer löslich in Äther (H., R., W.). $[\alpha]_D$: +22,6° (Anfangswert) → +26,6° (Endwert nach 2 Tagen; Wasser; c = 0,6) (H., R., W.; vgl. a. DREW, GOODYEAR, H., *Soc.* **1927**, 1242). In ca. 2%iger wäßriger Lösung enthält das Gleichgewichtsgemisch bei 21° 98,3% 2.3.4.6-Tetramethyl-d-galaktonsäure und 1,7% Lacton (D., G., H.). Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung: D., G., H. — Liefert beim Destillieren unter vermindertem Druck 2.3.4.6-Tetramethyl-d-galaktonsäure-lacton (H., R., W.).

2.3.5.6-Tetramethyl-d-galaktonsäure $C_{10}H_{20}O_7$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2568) entsteht bei der Oxydation von 2.3.5.6-Tetramethyl-d-galaktose mit Bromwasser bei 30—35° (HAWORTH, RUELL, WESTGARTH, *Soc.* **125**, 2473). — $[\alpha]_D^{16}$: —8,6° (Wasser; c = 1; berechnet als Lacton) (DREW, GOODYEAR, H., *Soc.* **1927**, 1242). Über die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches mit dem Lacton in Wasser und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung vgl. D., G., H.

Monoacetyl-d-galaktonsäure $C_8H_{14}O_8$ = $C_6H_{11}O_6(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Aus d-Galaktonsäure durch Einw. von Eisessig in Gegenwart von konz. Salzsäure (D: 1,19) oder besser von 55%iger Salpetersäure (KILIANI, *B.* **58**, 2354). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 160°. Reagiert stark sauer.

2.3.5.6-Tetramethyl-d-galaktonsäure-methylester $C_{11}H_{22}O_7$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus d-Galaktonsäure-lacton (Syst. Nr. 2568) durch erschöpfende Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd in Methanol, dann in Aceton und zuletzt ohne Lösungsmittel (PRYDE, *Soc.* **123**, 1813). — Flüssigkeit. $Kp_{0,75}$: 100°. $n_D^{16,5}$: 1,4402. $[\alpha]_D$: +9,9° (Wasser; c = 1,8). — Liefert beim Behandeln mit 1n-Barytwasser bei 80—90° 2.3.5.6-Tetramethyl-d-galaktonsäure.

d-Galaktonsäure-hydrazid $C_6H_{14}O_6N_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der d-Galaktonsäure durch Einw. von Hydrazinhydrat in Alkohol (VAN MARLE, *R.* **39**, 554). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. 1 Tl. löst sich in 475 Tln. Pyridin. $[\alpha]_D^{18}$: +40,1° (Wasser); $[\alpha]_D^{16}$: +31,1° (Pyridin).

d-Galaktonsäure-semicarbazid $C_7H_{15}O_7N_3$ = $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Galaktonsäure bei Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (KILIANI, *B.* **58**, 2356). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure ab; schmilzt wasserfrei bei 190° (Zers.) (K., *B.* **56**, 2018). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in ca. 10 Tln. siedendem Wasser (K., *B.* **56**, 2018).

β) ***dl-Galaktonsäure*** (Formel I + Formel II auf S. 354) (H 550). Verhalten des Natriumsalzes und Cadmiumsalzes als Emulgierungsmittel für Wasser-Öl-Emulsionen: KRANTZ, GORDON, *Colloid Symp. Mon.* **6**, 180; *C.* **1929** II, 2166.

2. ***Hamamelonsäure*** $C_6H_{12}O_7$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C(H)(OH) - C(H)(OH) - C(CH_2 \cdot OH)(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. die Angaben bei Hamamelose (H 31, 320). — *B.* Das Calciumsalz entsteht aus Hamamelose beim Kochen mit Quecksilber(II)-oxyd in wäßr. Lösung in Gegenwart von Calciumcarbonat (FREUDENBERG, BLÜMMEL, *A.* **440**, 54). Bildet sich auch bei 3-tägiger Einw. von Salpetersäure (D: 1,15) auf Hamamelose bei 25° (F., B.). — Sirup. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) bei 50—60° erhielten FREUDENBERG, BLÜMMEL einmalig „Dioxy-citronensäure" (s. u.), neben Oxalsäure. Das Ammoniumsalz gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2) und rotem Phosphor Methylpropylessigsäure (O. TH. SCHMIDT, *A.* **476**, 270). — $NH_4C_6H_{11}O_7$ (bei 78° und 12 mm). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152°; $[\alpha]_D^{20}$: —3,9° (Wasser; p = 10) (F., B.). Unlöslich in Methanol, Alkohol, Essigester und Pyridin, leicht löslich in heißem Eisessig, kaltem Wasser sowie pyridinhaltigem Wasser (F., B.). — **Calciumsalz.** Pulver (F., B.).

Verbindung $C_6H_8O_9$ **„Dioxycitronensäure"** $C_6H_8O_9$ = $HO_2C \cdot [CH(OH)]_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (?). *B.* Wurde einmal beim Erwärmen von Hamamelonsäure mit Salpetersäure (D: 1,15) auf 50—60° erhalten (FREUDENBERG, BLÜMMEL, *A.* **440**, 57). — Wird beim Behandeln mit konz. Ammoniak als **Triamid** $C_6H_{11}O_6N_3$ [Nadeln (aus Methanol oder Alkohol); F: 235°], beim Behandeln mit Phenylhydrazin als **Trisphenylhydrazid** $C_{24}H_{26}O_6N_6$ [Blättchen (aus Wasser); F: 187°] und beim Behandeln mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid als **Tris-[p-toluolsulfonylhydrazid]** $C_{27}H_{32}O_{12}N_6S_3$ [Krystalle; F: 71°] isoliert.

2. **1.2.3.4.5-Pentaoxy-hexan-carbonsäure-(1), α.β.γ.δ.ε-Pentaoxy-önanthsäure, α-Rhamnohexonsäure** $C_7H_{14}O_7$ =

```
     OH  OH  H   H   OH
CH3·C———C———C———C———C·CO2H
     H   H   OH  OH  H
```

(H 550; E I 191). — $NH_4C_7H_{13}O_7$. F: 151° (unkorr.) (MIKŠIĆ, *Věstník čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 4; *C.* **1928** I, 2704). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Pyridin, sehr leicht in einem Gemisch gleicher Teile Pyridin und Acetanhydrid, unlöslich in Acetanhydrid. $[\alpha]_D^{20}$: +6,3° (Wasser; c = 0,8).

α-Rhamnohexonsäure-amid $C_7H_{15}O_6N = CH_3\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus l-Rhamnose durch Einw. von wäßr. Blausäure und wenigen Tropfen verd. Ammoniak bei Zimmertemperatur (MIKŠIĆ, *Věstník čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 4; *C.* **1928** I, 2704). Aus dem Nitril durch Kochen mit verd. Alkohol (M.). — Krystalle. F: 194° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Alkohol (1:1), sehr schwer in absol. Alkohol, heißem Pyridin und Acetanhydrid-Pyridin-Gemischen, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —47,3° (Anfangswert) → —32,2° (nach ½-stg. Stehen auf dem Wasserbad) → —21,5° (Endwert nach 2-stdg. Aufbewahren bei Wasserbadtemperatur; Wasser; c = 0,8).

Pentaacetyl-α-rhamnohexonsäure-acetylamid $C_{19}H_{27}O_{12}N = CH_3\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Rhamnohexonsäureamid durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (MIKŠIĆ, *Věstník čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 14; *C.* **1928** I, 2705). — Gelbliches Pulver. F: 71—72° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, besonders bei Zusatz von Alkohol.

α-Rhamnohexonsäure-nitril $C_7H_{13}O_6N = CH_3\cdot[CH(OH)]_5\cdot CN$. *B.* Aus l-Rhamnose und wäßr. Blausäure in Gegenwart von etwas Ammoniak unter Eiskühlung (MIKŠIĆ, *Věstník čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 5; *C.* **1928** I, 2704). — Hygroskopische Krystalle. F: 145° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Pyridin + Acetanhydrid (1 : 1), ziemlich leicht in siedendem, wasserfreiem Pyridin, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzin und Acetanhydrid. $[\alpha]_D^{20}$: —23,5° (Wasser; c = 1). — Geht beim Kochen mit verd. Alkohol in d-Rhamnohexonsäureamid über.

Pentaacetyl-α-rhamnohexonsäure-nitril $C_{17}H_{23}O_{10}N = CH_3\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_5\cdot CN$. *B.* Aus α-Rhamnohexonsäure-nitril durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (MIKŠIĆ, *Věstník čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 15; *C.* **1928** I, 2705). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: —76,4° (Chloroform; c = 1,3).

3. **1.2.4.6.7 (oder 2.3.4.5.6)-Pentaoxy-heptan-carbonsäure-(4), Bis-[β.γ- oder α.β-dioxy-propyl]-glykolsäure** $C_8H_{16}O_7 = [HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CO_2H$ oder $[CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)]_2C(OH)\cdot CO_2H$ (H 552).

H 552, Z. 7 v. o. streiche „(D: 1,155)".

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

1. **1.2.3-Trioxy-propan-dicarbonsäuren-(1.3), Trioxyglutarsäuren** $C_5H_8O_7 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO_2H$.

a) ***Arabotrioxyglutarsäuren*** $C_5H_8O_7$, Formel I und II.

```
         H   H   OH                       OH  OH  H
I.  HO2C·C———C———C·CO2H        II.  HO2C·C———C———C·CO2H .
         OH  OH  H                        H   H   OH
```

α) ***d-Arabotrioxyglutarsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) (H 552; E I 192).

2.3-Dimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure $C_7H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von γ-Oxy-α.β-dimethoxy-δ-valerolacton (Syst. Nr. 2548) (aus 1.3.4-Trimethyl-fructose) mit alkal. Permanganat-Lösung (ZEMPLÉN, BRAUN, *B.* **59**, 2239). — Nadeln. $[\alpha]_D^{18}$: +36,9° → +34,5° (Alkohol; p = 3; Endwert nach 24 Stdn.).

2.4-Dimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure $C_7H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-d-arabinose mit Salpetersäure (D: 1,2) (ZEMPLÉN, BRAUN, *B.* **59**, 2241). — Nicht rein erhalten. Krystalle. $[\alpha]_D^{18}$: —44,5° (Alkohol; p = 5).

2.3.4-Trimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure $C_8H_{14}O_7 = HO_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetramethyl-d-mannonsäure-δ-lacton beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) auf 90°, neben wenig Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure (S. 339) (GOODYEAR, HAWORTH, *Soc.* **1927**, 3145). Aus 2.3.4-Trimethyl-methyl-α-d-arabinosid bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) (isoliert als Dimethylester) (McOWAN, *Soc.* **1926**, 1750). Bei der Oxydation von 1.3.4.5-Tetramethyl-d-fructose mit Salpetersäure (D: 1,4), neben Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure (S. 339) und 3.4.5-Trimethyl-d-fructuronsäure-(1) (Syst. Nr. 4753 N) (HA., HIRST, *Soc.* **1926**, 1866; vgl. a. HA., HI., LEARNER, *Soc.* **1927**, 1046; ANDERSON, CHARLTON, HA., NICHOLSON, *Soc.* **1929**, 1338); entsteht analog aus 3.4.5-Trimethyl-d-fructuronsäure-(1)-äthylester (HA., HI., L.).

2.3.4-Trimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure-dimethylester $C_{10}H_{18}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-d-arabotrioxy-glutarsäure beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (McOWAN, *Soc.* **1926**, 1750; GOODYEAR, HAWORTH, *Soc.* **1927**, 3145). Man läßt Salpetersäure (D: 1,42) auf 2.3.4-Trimethyl-d-lyxonsäure-lacton einwirken, erwärmt das Gemisch $1^1/_2$ Stdn. auf 90° und kocht den entstandenen Sirup 5 Stdn. mit 3% Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol (HIRST, SMITH, *Soc.* **1928**, 3153). — Sirup. Kp_{15}: 143° (McO.); $Kp_{0,1}$: ca. 100° (H., S.). n_D^{20}: 1,4355 (H., S.); n_D^{16}: 1,4375 (McO.). $[\alpha]_D^{20}$: —34° (Wasser; c = 1,3) (H., S.); $[\alpha]_D^{16}$: —47,5° (Methanol; c = 2) (McO.).

2.3.4-Trimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure-diamid $C_8H_{16}O_5N_2 = H_2N\cdot OC\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf 2.3.4-Trimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure-dimethylester (McOWAN, *Soc.* **1926**, 1750; HAWORTH, HIRST, *Soc.* **1926**, 1867). — Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: 232—233° (McO.; HA., HI.), 230° (Zers.) (HI., SMITH, *Soc.* **1928**, 3153). $[\alpha]_D$: —49° (Wasser; c = 0,9) (HA., HI.); $[\alpha]_D^{16}$: —49,5° (Wasser; c = 0,5) (McO.).

β) ***l-Arabotrioxyglutarsäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II) (H 552; E I 192). *B.* In geringer Menge neben 5-Keto-l-rhamnonsäurelacton (Syst. Nr. 4752 L) bei der Behandlung von l-Rhamnonsäure-γ-lacton mit konz. Salpetersäure unter Kühlung (KILIANI, *B.* **55**, 2818). Zur Bildung aus l-Arabinose durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) vgl. noch HIRST, ROBERTSON, *Soc.* **127**, 363. — $[\alpha]_D$: —21,2° (Lösung des Calciumsalzes in etwas überschüssiger Salzsäure; c = 1,1) (H., R.). — Liefert bei der erschöpfenden Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd in Methanol unter Kühlung 2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure-dimethylester (H., R.). Zur Umsetzung des Kaliumsalzes mit Phenylhydrazin vgl. K., *B.* **55**, 2818 Anm. 3. — $CaC_5H_6O_7 + H_2O$. Gelbe amorphe Masse (H., R.). — $CaC_5H_6O_7 + 3H_2O$. Über Fällung durch Alkoholzusatz vgl. K., *B.* **55**, 94. — Chininsalz $C_5H_8O_7 + 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 5H_2O$. Gibt das Krystallwasser bei 100° ab (K., *B.* **55**, 95).

2.3-Dimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure $C_7H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht im Gemisch mit ihrem nicht näher beschriebenen Lacton bei der Oxydation von 2.3.5-Trimethyl-l-arabinose mit Salpetersäure (D: 1,20) bei 90°, zuletzt bei 75°, neben 2.3.5-Trimethyl-l-arabonsäurelacton (Syst. Nr. 2548) (BAKER, HAWORTH, *Soc.* **127**, 369). Wurde durch Überführung in 2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure-dimethylester (s. u.) nachgewiesen.

2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure $C_8H_{14}O_7 = HO_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 2.3.4-Trimethyl-l-arabonsäurelacton HAWORTH, JONES, *Soc.* **1927**, 2353), auf 2.3.4-Trimethyl-l-rhamnonsäure-δ-lacton (AVERY, HIRST, *Soc.* **1929**, 2468) oder auf 2.3.4.6-Tetramethyl-d-galaktonsäure-lacton (HA., HI., JONES, *Soc.* **1927**, 2431) bei Wasserbadtemperatur. Aus 2.3.4-Trimethyl-methyl-α-l-arabinosid oder 2.3.4-Trimethyl-methyl-β-l-arabinosid beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 90°, neben 2.3.4-Trimethyl-l-arabonsäurelacton (Syst. Nr. 2548) (PRYDE, HI., HUMPHREYS, *Soc.* **127**, 357; HI., ROBERTSON, *Soc.* **127**, 362). Beim Erwärmen von Trimethyl-l-rhamnose mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 85° (HI., MACBETH, *Soc.* **1926**, 25). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +25° (in Natriumchlorid enthaltender wäßriger Lösung) (HI., M., *Soc.* **1926**, 26).

2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure-dimethylester $C_{10}H_{18}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Arabotrioxyglutarsäure (HIRST, ROBERTSON, *Soc.* **127**, 364) oder aus 2.3-Dimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure (BAKER, HAWORTH, *Soc.* **127**, 369) durch erschöpfendes Methylieren mit Methyljodid und Silberoxyd in Methanol unter Kühlung. Aus 2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (PRYDE, HI., HUMPHREYS, *Soc.* **127**, 357; HI., RO., *Soc.* **127**, 362). — Sirup. Kp_{18}: 143° (HI., RO.); Kp_9: 135° (HI., MACBETH, *Soc.* **1926**, 26); $Kp_{0,14}$: 105° (HA., JONES, *Soc.* **1927**, 2353); $Kp_{0,11}$: 87° (AVERY, HI., *Soc.* **1929**, 2468). n_D^{18}: 1,4355 (HI., RO.); $n_D^{17,5}$: 1,4363 (AV., HI.); n_D^{16}: 1,4365 (HA., J.). Löslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (HI., RO.). $[\alpha]_D$: +45° (Wasser; c = 1,5) (HI., RO.); $[\alpha]_D^{20}$: +37,6° (Wasser; c = 2,5) (HA., J.). $[\alpha]_D$: +47,6° (Methanol; c = 2) (HI., M.), +47,3° (Methanol; c = 1,8) (HI., RO.); $[\alpha]_D^{18}$: +41,2° (Methanol; c = 1,3) (HA., J.); $[\alpha]_D^{20}$: +41° (Methanol; c = 1) (AV., HI.).

2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure-diamid $C_8H_{16}O_5N_2 = H_2N\cdot OC\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure-dimethylester beim Behandeln mit bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (HIRST, ROBERTSON, *Soc.* **127**, 362; HAWORTH, JONES, *Soc.* **1927**, 2353). — Prismen (aus Methanol). F: 230° (Zers.) (HA., J.), 232—233° (HI., R.). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Äther und Methanol (HI., R.). $[\alpha]_D$: +50° (Wasser; c = 0,7) (HI., R.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Ammoniak ab (HI., R.).

b) ***Xylotrioxyglutarsäure*** $C_5H_8O_7 = HO_2C\cdot C(H)(OH)\cdot C(OH)(H)\cdot C(H)(OH)\cdot CO_2H$ (H 553; E I 193).

B. Man löst Xylan in der 2½-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,2) bei 70°, läßt die Lösung 16 Stdn. lang bei 45° stehen, verdampft die Salpetersäure, löst den Rückstand in Wasser, kocht mit Calciumcarbonat und zersetzt das Calciumsalz durch Oxalsäure; bei Anwendung der 5-fachen Menge Salpetersäure entsteht nur wenig Xylotrioxyglutarsäure neben viel Oxalsäure (HEUSER, JAYME, *J. pr.* [2] **105**, 285). Über eine mögliche Bildung aus Sorbose vgl. KÜSTER, SCHODER, *H.* **141**, 126. — Platten (aus wenig Wasser). F: 151,5°.

2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure $C_8H_{14}O_7 = HO_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure-dimethylester mit Barytwasser auf 80—90° (HIRST, PURVES, *Soc.* **123**, 1358). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,42) auf 2.3.4-Trimethyl-xylonsäure-lacton zunächst ¾ Stdn. bei 70—75°, dann 3 Stdn. bei 90—95° (HAWORTH, JONES, *Soc.* **1927**, 2352), auf 2.3.4.6-Tetramethyl-d-gluconsäurelacton (HA., HI., LEARNER, *Soc.* **1927**, 2440) oder auf 2.3.4.6-Tetramethyl-d-glucose bei 20—90° (HI., *Soc.* **1926**, 353). Aus Trimethyl-methyl-β-d-xylosid beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) zunächst auf 90°, dann auf 80° (HI., PU., *Soc.* **123**, 1357). — Glasartige Substanz. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform (HI., PU.), schwer in Methanol (HI., *Soc.* **1926**, 354). — Ist gegen Erhitzen im Vakuum auf 100° beständig (HI., PU.).

2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure-dimethylester $C_{10}H_{18}O_7 = CH_3\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (HIRST, PURVES, *Soc.* **123**, 1357). — Bewegliches Öl. Kp_{12}: 132° (HI., P.; HI., *Soc.* **1926**, 354); Kp_9: 129° (HI., P.); $Kp_{0,09}$: 102—104° (HAWORTH, JONES, *Soc.* **1927**, 2352). n_D^{15}: 1,4402; n_D^{23}: 1,4368 (HI., P.). Löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (HI., P.).

2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure-diamid $C_8H_{16}O_5N_2 = H_2N\cdot OC\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure-dimethylester mit bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methanol bei Zimmertemperatur (HIRST, PURVES, *Soc.* **123**, 1358). — Krystalle (aus Äther und Alkohol). F: 195° (HI., P.), 197° (HAWORTH, HI., LEARNER, *Soc.* **1927**, 2440). Löslich in heißem Wasser, Äther, Alkohol und Methanol (HI., P.). — Schmilzt beim Erhitzen an der Luft unter Ammoniakabgabe zu einer zunächst tiefblauen, dann braunen Flüssigkeit (HI., P.).

2. 1.2.4-Trioxy-butan-dicarbonsäure-(1.4), α.β.α'-Trioxy-adipinsäure

$C_6H_{10}O_7 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

Metasaccharonsäure, α-d-Galaktometasaccharonsäure (H 554; E I 193). Wird durch 3-stdg. Kochen mit 0,1 n-Salzsäure nicht verändert (KILIANI, *B.* **55**, 501). — $K_2C_6H_8O_7 + H_2O$. Nadeln. Gibt das Krystallwasser bei 110° ab (K., *B.* **55**, 93). — $MgC_6H_8O_7 + 3H_2O$. Krystalle. Unlöslich in siedendem Wasser. Gibt das Krystallwasser bei 105° ab (K., *B.* **55**, 93). — Calciumsalz. Über die Fällbarkeit und den Wassergehalt vgl. K., *B.* **54**, 464; **55**, 92. — $SrC_6H_8O_7 + 4H_2O$(?). Säulen. Gibt das Krystallwasser bei 105° ab (K., *B.* **55**, 93). — Bariumsalz. Amorph (K., *B.* **55**, 93). — $CdC_6H_8O_7 + 2H_2O$(?). Säulen. Gibt das Krystallwasser bei 105° ab (K., *B.* **55**, 93). — Chininsalz $C_6H_{10}O_7 + 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 6H_2O$. Nadeln. Gibt das Krystallwasser bei 100° ab (K., *B.* **55**, 94).

3. 1.2.6-Trioxy-2-methyl-heptan-dicarbonsäure-(1.6), α.α'.β'-Trioxy-α.β'-dimethyl-korksäure

$C_{10}H_{18}O_7 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Geraniol (E II **1**, 508), von x.x-Dioxy-x.x-oxido-geraniol (Syst. Nr. 2414) oder von mit schwacher Schwefelsäure hydratisiertem Geranioldioxyd (Syst. Nr. 2692) mit eiskalter alkalischer 1%iger Permanganat-Lösung (KÖTZ, STECHE, *J. pr.* [2] **107**, 201, 209). — Zersetzt sich beim Aufbewahren der wäßr. Lösung oder rascher bei der Destillation im Vakuum bei 30° unter Bildung von Ameisensäure und einem zähen braunen Öl.

[GAEDE]

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_7$.

1. ***1-Oxy-propan-tricarbonsäure-(1.2.3), α-Oxy-β-carboxy-glutarsäure, α-Oxy-tricarballylsäure, Isocitronensäure*** $C_6H_8O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (H 555). *V.* Findet sich in opt.-akt. Form in den Früchten der Brombeere (Rubus fruticosus) (NELSON, *Am. Soc.* **47**, 568). — Zäher gelblicher Sirup, der bei längerem Aufbewahren im Exsiccator oder beim Trocknen im Vakuum bei 100° zum Teil krystallin wird. Zur optischen Aktivität vgl. N., *Am. Soc.* **47**, 571; **52** [1930], 2928; BRUCE, *Am. Soc.* **57** [1935], 1725; MARTIUS, *H.* **257** [1939], 32, 41. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure nur wenig oder keine Aconitsäure (N., *Am. Soc.* **47**, 571). Das Bariumsalz gibt beim Erhitzen auf 300° Aconitsäure (N., *Am. Soc.* **47**, 571). Liefert beim Verschmelzen mit Ätzkali Essigsäure und Oxalsäure (N., *Am. Soc.* **47**, 572). — $Ag_3C_6H_5O_7$ (N., *Am. Soc.* **47**, 571). — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. Krystalle. In siedendem Wasser schwerer löslich als in kaltem (N., *Am. Soc.* **47**, 571).

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 175—178° (NELSON, *Am. Soc.* **47**, 571).

2. ***2-Oxy-propan-tricarbonsäure-(1.2.3), β-Oxy-β-carboxy-glutarsäure, β-Oxy-tricarballylsäure, Citronensäure*** $C_6H_8O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 556; E I 194).

Vorkommen.

Eine zusammenfassende Darstellung über das Vorkommen von Citronensäure in Pflanzen s. bei C. WEHMER, W. THIES, M. HADDERS in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse [Wien 1932], Bd. II, 1. Teil, S. 532. Literaturhinweise hierzu s. C. WEHMER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1. Bd. [Jena 1929], 2. Bd. [Jena 1931]. Kritik früherer Arbeiten über das Vorkommen in Pflanzen: FRANZEN, HELWERT, *Bio. Z.* **135**, 384. Citronensäure wurde nachgewiesen: In der Zuckerrohrmelasse (NELSON, *Am. Soc.* **51**, 2809). In den Beeren von Arum italicum (KLEIN, WERNER, *H.* **143**, 151). In der Ananas (N., *Am. Soc.* **47**, 1178). Im Blatt von Agapanthus umbellatus (KL., W.). In Feigen (N., *Am. Soc.* **50**, 2013). Im frischen Kraut von Glaucium luteum Scop. (Hornmohn) (SCHMALFUSS, *H.* **131**, 167; SCH., KEITEL, *H.* **138**, 156). In den Blättern von Echeveria secunda glauca (FR., OSTERTAG, *B.* **55**, 2999). Über das Vorkommen im Saft der Johannisbeere vgl. FR., SCHUHMACHER, *H.* **115**, 35; MULLER, PEYTRAL, *Bl.* [4] **35**, 236. In Birnen (N., *Am. Soc.* **49**, 1300) und in Äpfeln (FR., H., *H.* **127**, 24, 38; KL., W.; N.). Kommt entgegen den Angaben von LIEBIG (*A.* **5**, 141) in der Vogelbeere (Pirus Aucuparia) nur in Spuren vor (FR., O., *H.* **119**, 157; vgl. aber auch v. LIPPMANN, *B.* **55**, 3040). Über Veränderungen des Citronensäuregehalts der Früchte der japanischen Mispel während der Reifung vgl. TRAETTA-MOSCA, PAPOCCHIA, GALIMBERTI, *Ann. Chim. applic.* **13**, 333; *C.* **1924** I, 2375. Im Fruchtfleisch von Mespilus germanica (KLEIN, WERNER, *H.* **143**, 151). In den Beeren von Rubus Idaeus (Himbeere) und Rubus Vestii (KL., W.; NELSON, *Am. Soc.* **47**, 1178). In geringer Menge in den Früchten der Brombeere (Rubus fruticosus) (N., *Am. Soc.* **47**, 569). Über Veränderungen des Citronensäuregehalts der Früchte der Aprikose und Sauerkirsche während der Reifung vgl. TR.-M., PA., GA. In Medicago sativa (Alfalfa, Luzerne) (TURNER, HARTMAN, *Am. Soc.* **47**, 2044). Gehalt von ägyptischem Citronensaft: AZADIAN, *Ann. Falsificat.* **18**, 414; *C.* **1926** I, 259. Im Saft des Zuckerahorns (Acer saccharinum Wangh.) (N., *Am. Soc.* **50**, 2008, 2028). Citronensäuregehalt verschiedener Traubenmoste und Traubenweine: MUTTELET, *Ann. Falsificat.* **16**, 392; *C.* **1924** I, 972; GALANOS, *Z. Unters. Lebensm.* **51**, 217; *C.* **1926** II, 297; HEIDUSCHKA, PYRIKI, *Z. Unters. Lebensm.* **54**, 466; *C.* **1928** I, 1725. Im Granatapfel (NELSON, *Am. Soc.* **49**, 1300). Im Heidelbeersaft (KAISER, *Z. ang. Ch.* **37**, 809, 1013; N., *Am. Soc.* **49**, 1300). In der Kronsbeere (Vaccinium Vitis Idaea L.) (N., *Am. Soc.* **49**, 1300). In der Loganbeere (Rubus Idaeus Loganii Lg.; vgl. C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 2. Bd. [Jena 1931], S. 1295) (N., *Am. Soc.* **49**, 1300; DAWSON, *Canad. Chem. Met.* **10**, 83; *C.* **1926** I, 3509. In der Beere von Atropa Belladonna (KL., W.). Im Tomatensaft (KREMERS, HALL, *J. biol. Chem.* **41**, 15; KL., W.). Citronensäuregehalt von Tomaten verschiedener Entwicklungsstufen: BORNTRÄGER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **50**, 279, 294; *C.* **1926** I, 2155. In der Brechwurzel (Uragoga Ipecacuanha) (KELLER, Festschrift A. Tschirch [Leipzig 1926], S. 87; *C.* **1927** I, 2916).

Kuhmilch enthält ca. 0,27% Citronensäure, einem höheren Milchzuckergehalt entspricht ein höherer Citronensäuregehalt (KIEFERLE, SCHWAIBOLD, HACKMANN, *H.* **145**, 30; *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 323. Gehalt verschieden behandelter Kuhmilch und Milchprodukte: SUPPLEE, BELLIS, *J. biol. Chem.* **48**, 455; KICKINGER, *Bio. Z.* **132**, 210. Citronensäuregehalt

von Frauen- und Ziegenmilch: Bleyer, Sch., *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 307, 308. Das Blut von Menschen, Pferden, Kühen, Schweinen und Hunden enthält nach Bleyer, Schwaibold keine Citronensäure. Über das Vorkommen im Schweiß des Menschen vgl. Leake, *Am. J. Physiol.* **63**, 540; *C.* **1923** I, 1601. Citronensäure-Gehalt von normalem Menschenharn: Östberg, *Bio. Z.* **208**, 352; Amberg, McClure, *Am. J. Physiol.* **44** [1917], 461; *C.* **1922** III, 455; A., Mayer, *Am. J. Physiol.* **60**, 564; *C.* **1923** I, 973.

Bildung.

Rein chemische Bildung. Neben anderen Produkten bei allmählichem Eintragen von Ketipinsäurediäthylester in ca. 22%ige Kalilauge und folgendem Erhitzen auf dem Wasserbad (Franzen, Schmitt, *B.* **58**, 225).

Biochemische Bildungsweisen. Über die Citronensäure-Gärung s. K. Bernhauer, Die oxydativen Gärungen [Berlin 1932], S. 78; K. Bernhauer in F. F. Nord, R. Weidenhagen, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 1093; A. Hesse, ebenda S. 1305; K. Bernhauer, H. Knobloch in E. Bamann, K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 2471; Vickery, Pucher, *Ann. Rev. Biochem.* **9** [1940], 530. — Für die biochemische Darstellung von Citronensäure ist am geeignetsten die oxydative Gärung von Rohrzucker oder Glucose durch Aspergillus niger. Bei dieser Gärung können je nach den Bedingungen auch andere Säuren wie Gluconsäure und Oxalsäure entstehen. Über den Einfluß der verschiedenen Aspergillus niger-Stämme, ihres Alters und Gewichts, der Temperatur, der Stickstoffquelle, von Calciumcarbonat, der Acidität der Kulturflüssigkeit, der Phosphorsäure, verschiedener Metallionen, anorganischer und organischer Verbindungen auf diese Gärung vgl. Butkewitsch, *Bio. Z.* **136**, 225; *Jb. wiss. Bot.* **64**, 642; *C.* **1926** I, 3479; Wehmer, *B.* **57**, 1660; Bernhauer, *Bio. Z.* **153**, 517; **172**, 296, 312, 324; **197**, 281, 288, 318, 321; *H.* **177**, 94, 98, 99; Bern., Schön, *Bio. Z.* **202**, 171; Bern., Wolf, *H.* **177**, 272; Kostytschew, Tschesnokow, *Planta* **4**, 185; *C.* **1928** II, 1452; Virtanen, *Suomen Kem.* **1928**, 101, 109; *C.* **1929** II, 2689. Über die Bildung durch Einw. von Aspergillus niger auf Glycerin, Mannit, Triosen, Pentosen, Mannose, Galaktose, Fructose, Stärke und Inulin vgl. Bern., *Bio. Z.* **197**, 314; Bern., Schön, *Bio. Z.* **202**, 174. Bildung von Citronensäure aus Calciumgluconat durch Einw. von Aspergillus niger: Walker, Subramaniam, Challenger, *Soc.* **1927**, 3048; Wehmer, *B.* **58**, 2616, 2618; Bern., *Bio. Z.* **197**, 327; Amelung, *H.* **166**, 181. Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Aspergillus niger auf das Dikaliumsalz, besser auf das saure Kaliumsalz der Zuckersäure in saurer Lösung (Ch., S., W., *Soc.* **1927**, 208; W., S., Ch., *Soc.* **1927**, 3050), auf das Monokaliumsalz der Adipinsäure oder das Dikaliumsalz der Muconsäure (Ch., Mitarb., *Nature* **121**, 244; *C.* **1928** I, 2183). Bildung von Citronensäure durch Einw. von Aspergillus niger japonicus und Aspergillus niger cinnamomeus auf Glucose, Saccharose, Glycerin, Mannit, Glycerose, Pentosen, Mannose, Galaktose, Fructose und Maltose: Amelung, *H.* **167**, 185, 187. Bildung von Gluconsäure neben Citronensäure bei der oxydativen Vergärung von Glucose durch verschiedene Aspergillus niger-Stämme, Aspergillus cinnamomeus und Aspergillus fuscus: Falck, Kapur, *B.* **57**, 921. In geringer Menge bei der Einw. von Aspergillus fumaricus auf Saccharose (Wehmer, *Bio. Z.* **197**, 420). Bei der Vergärung verschiedener Kohlenhydrate sowie von Glycerin, Glycerinsäure und Mannit durch entarteten Aspergillus fumaricus (Schreyer, *Bio. Z.* **202**, 132, 140) Über Bildung aus Calciumgluconat durch Aspergillus fumaricus vgl. Sch., *B.* **58**, 2647; *Bio. Z.* **202**, 135, 145. Entsteht in geringer Menge neben Äthylalkohol bei der Vergärung von Rohrzucker durch Aspergillus flavus in Gegenwart von Calciumcarbonat unter Luftzutritt (Yuill, *Biochem. J.* **22**, 1506). In geringer Menge durch Einw. von Penicillium glaucum auf Rohrzucker in Gegenwart von Calciumcarbonat (But., *Bio. Z.* **131**, 335; **136**, 234; **182**, 102). Aus Glucose durch eine thermophile Art von Penicillium arenarium nov. sp. (Schaposchnikow, Manteufel, *C.* **1927** II, 1712). Zur Bildung durch Penicillium-Arten vgl. Chrząszcz, Tiukow, *Bio. Z.* **204**, 106, 121. Aus Saccharose durch Einw. von Citromyces-Arten in Gegenwart von Calciumcarbonat, neben Oxalsäure (But., *Bio. Z.* **131**, 332, 349; vgl. a. But., *Bio. Z.* **136**, 227); durch Einw. von Citromyces glaber und einer unbestimmten Citromyces-Art neben Gluconsäure (But., *Bio. Z.* **182**, 100, 104). Über den Einfluß von Calciumionen hierbei vgl. Kusnetzow, *Bio. Z.* **157**, 341. Bei der Einw. von Sterigmatocystis nigra auf Glucose (Raybaud, *C. r. Soc. Biol.* **88**, 803; *C.* **1923** III, 1031), auf Saccharose, weitere Kohlenhydrate sowie Mannit und Glycerin, je nach den Bedingungen neben Gluconsäure und Oxalsäure (Molliard, *C. r.* **174**, 881; **176**, 41, 161).

Darstellung.

Über die Darstellung durch oxydative Gärung s. die bei der biochemischen Bildung (s. o.) zitierte Buchliteratur; ferner Salmony, *Ch. Z.* **51**, 902. Darstellung durch Einw. von Aspergillus, Citromyces, Penicillium und Sterigmatocystis auf Saccharose, Glucose und Maltose: Bleyer, D. R. P. 434729; *C.* **1926** II, 2848; *Frdl.* **15**. 149; durch oxydative Vergärung von

stärkehaltigen Substraten wie Weizenmehl, Roßkastanien usw. durch Citromyces D und Aspergillus F: FALCK, D. R. P. 426926; *C.* **1926** II, 942; *Frdl.* **15**, 152; durch Einw. von Aspergillus niger-, Citromyces-, Mucor- und Penicillium-Arten auf Melasse: Montan- u. Industrialwerke, D. R. P. 461356; *C.* **1928** II, 1265; *Frdl.* **15**, 1819; durch Einw. von Aspergillus auf Glucose, Brot und andere feste Substrate: FALCK, D. R. P. 473727; *C.* **1929** I, 2820; *Frdl.* **16**, 262.

Technische Darstellung von Citronensäure aus Citronensaft über das Calciumsalz: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 152; WARNEFORD, HARDY, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1283; *C.* **1926** I, 2050; MELIS, *Ann. Chim. applic.* **16**, 135; *C.* **1926** II, 1097; *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 467; *C.* **1927** I, 178. Abscheidung der Citronensäure aus dem Citronensaft durch Osmose: AJON, *Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 17; *Riv. ital. Essenze Prof.* **7**, 114, 125; *C.* **1925** I, 2121; **1926** I, 787; II, 1597. Verfahren zur direkten Extraktion von Citronensäure aus Citronensaft: CROCCO, *Quím. Ind.* **6**, 115; *C.* **1929** II, 1152. Gewinnung aus den Preßrückständen von Citronen: BOSURGI, STUKART, D.R.P. 477844; *C.* **1929** II, 3194; *Frdl.* **16**, 264. — Isolierung aus citronensäurehaltigen Lösungen durch Umsetzung des Calciumsalzes mit Oxalsäure: MACH, LEDERLE, D. R. P. 346946; *C.* **1922** II, 1111; *Frdl.* **13**, 1090.

Physikalische Eigenschaften.

Eigenschaften der reinen Substanz. Härte der Krystalle des Monohydrats: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 487; *Ph. Ch.* **102**, 329. Gewichtsabnahme bzw. -zunahme beim Aufbewahren über 43,7%iger und 10%iger Schwefelsäure: WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **45**, 1007. Das Hydrat schmilzt bei 100° (v. LIPPMANN, *B.* **55**, 3040). Schmilzt wasserfrei nach v. LIPPMANN bei 155°, nach WALKER, SUBRAMANIAM, CHALLENGER (*Soc.* **1927**, 3050) bei 153,5°, nach NELSON (*Am. Soc.* **51**, 2810) bei 142—144°. Ultraviolett-Absorption wäßr. Lösungen: DAHM, *J. opt. Soc. Am.* **15**, 271; *C.* **1928** I, 1682; vgl. a. NAKAMURA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 14; *C.* **1927** II, 241. Ist nicht piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 252; *C.* **1929** I, 1893).

Eigenschaften von Citronensäure enthaltenden Gemischen. 100 g p-Cymol lösen bei 25° 0,034 ± 0,002 g Citronensäure (WHEELER, *Am. Soc.* **42**, 1845). Lösungsvermögen einer 1n-wäßrigen Lösung für Kaffein: EMERY, WRIGHT, *Am. Soc.* **43**, 2328. — Thermische Analyse des binären Systems von Citronensäure-Hydrat mit Eis (Eutektikum bei —11,4° bis —11,6° und 46,5 Gew.-% Citronensäure): KREMANN, EITEL, *R.* **42**, 540;

Tabelle 1. Dichte wäßriger Lösungen.

Gew.-%	D_4^{18}	D_{18}^{18}	Gew.-%	D_4^{18}	D_{18}^{18}
0	0,998622	1,000000	22,3225	1,089852	1,091356
0,3647	1,000002	1,001383	28,4235	1,116825	1,118366
0,8116	1,001709	1,003092	36,0234	1,151823	1,153413
1,5218	1,004452	1,005838	42,9956	1,185407	1,187043
3,4571	1,012014	1,013411	43,9391	1,190085	1,191728
5,7138	1,020850	1,022259	47,0661	1,205715	1,207379
8,5754	1,032236	1,033660	50,7597	1,224534	1,226224
11,8228	1,045471	1,046914	100	1,542	
15,6655	1,061442	1,062907			

(VARGA, Dissertation [Budapest 1911], S. 19.)

des ternären Systems mit Saccharose und Eis: K., E. Einfluß auf den Erstarrungspunkt eines Alkohol-Benzol- oder Alkohol-Äthylenbromid-Gemisches: WRIGHT, *Soc.* **127**, 2335. — Kontraktion beim Lösen wasserfreier Citronensäure in Wasser und Alkohol und des Hydrats in Wasser: RAKSHIT, *Z. El. Ch.* **31**, 100. Dichte wäßriger Lösungen s. in Tabelle 1. Viscosität konz. Lösungen in Wasser bei 20—45°: TAIMNI, *J. phys. Chem.* **33**, 61, 66. Diffusion durch Kollodiummembranen: COLLANDER, *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Nr. 6, S. 15; *C.* **1926** II, 720. Osmotischer Druck von Lösungen in Aceton bei 25°: MURRAY, *J. phys. Chem.* **33**, 915. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei 15°: TRAUBE, *Verh. dtsch. phys. Ges.* **10** [1908], 901; T., SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 95. Bewegung auf Wasser: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23; ZAHN, *R.* **45**, 790.

Adsorption von Citronensäure aus wäßr. Lösung an aktive Kohle: FROMAGEOT, WURMSER, *C. r.* **179**, 973; SURUN, *C. r.* **182**, 1545; bei 16—18°: TRAUBE, *Verh. dtsch. phys. Ges.* **10** [1908], 901; T., SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 95. Adsorption aus wäßr. Lösungen an Aluminiumoxyd: SCHILOW, *Ph. Ch.* **100**, 429; SEN, *J. phys. Chem.* **31**, 691; an Kieselsäure: MEHROTRA,

Dhar, *Z. anorg. Ch.* **155**, 299; an Chrom(III)-oxyd: Sen, *J. phys. Chem.* **31**, 929; an Eisen(III)-oxyd: Weiser, Middleton, *J. phys. Chem.* **24**, 63; Schilow; Sen, *J. phys. Chem.* **31**, 526; an Mangandioxyd und Torf: Schilow; an Filtrierpapier: Mokruschin, Krylow, *Koll.-Z.* **43**, 388; *Izv. ural. politech. Inst.* **6**, 152; *C.* **1928** I, 890; II, 1989. Wirkung auf die Quellung von Casein: Isgaryschew, Pomeranzewa, Ж. **58**, 166; *Koll.-Z.* **38**, 236; *C.* **1926** I, 3129; von Gelatine: Loeb, *J. gen. Physiol.* **3**, 254; *C.* **1921** I, 371. Koagulierende Wirkung auf alkal. Casein- und Edestin-Lösungen: Is., Bogomolowa, Ж. **58**, 158; *Koll.-Z.* **38**, 239; *C.* **1926** I, 3307. Ausflockende Wirkung auf verschiedene Sole: Schilow; auf Arsen(III)-sulfidsol: Ostwald, *Koll.-Z.* **40**, 205; *C.* **1927** I, 573. — Spezifische Wärme wäßr. Lösungen bei 16°, 18° und 20°: Richards, Gucker, *Am. Soc.* **47**, 1889; Ri., Mair, *Am. Soc.* **51**, 742. Verdünnungswärme wäßr. Lösungen bei 16° und 20°: Ri., Mair. Lösungswärme in Wasser, Alkohol und Aceton: Gehlhoff, *Ph. Ch.* **98**, 254.

Einfluß von Citronensäure auf das Drehungsvermögen wäßr. Ammoniumdimolybdänsäuremalat-Lösung: Darmois, Honnelaitre, *C. r.* **179**, 631; D., *Bl.* [4] **39**, 725; H., *A. ch.* [10] **3**, 46. Einfluß der Neutralisation von wäßr. Citronensäure mit Natronlauge oder Kalilauge auf die Lichtbrechung: Hammett, *J. Franklin Inst.* **199**, 96; *C.* **1925** I, 1479. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Eisen(III)-chlorid bzw. Uranylnitrat in wäßr. Citronensäure-Lösung: Ghosh, Mitra, *J. indian chem. Soc.* **5**, 200; *C.* **1928** II, 326. — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 18°: Marie, Noyes, *Am. Soc.* **43**, 1097; bei 25°: Remesow, *Bio. Z.* **207**, 77; in 0,5 m-Borsäure-Lösung bei 25°: Böeseken, *R.* **40**, 579; in Gegenwart von Kaliumpermanganat bei 28°: Sanyal, Dhar, *Z. anorg. Ch.* **139**, 188. Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Citronensäure-Lösungen: Tammann, Tofaute, *Z. anorg. Ch.* **182**, 359. Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Suspensionen

Tabelle 2. Elektrolytische Dissoziationskonstante der Citronensäure in wäßriger Lösung.

Temperatur	1. Stufe k_1	2. Stufe k_2	3. Stufe k_3	Methode
15°	—	$4,8 \times 10^{-5}$	—	colorimetrisch ermittelt[1])
18°	$8,18 \times 10^{-4}$ [a])	$1,70 \times 10^{-5}$ [a])	$4,00 \times 10^{-7}$ [a])	potentiometrisch[2])
18°	$8,42 \times 10^{-4}$ [a])	$1,77 \times 10^{-5}$ [a])	$3,9 \times 10^{-7}$ [a])	potentiometrisch[3])
20°	$8,3 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-6}$	potentiometrisch[4])
20°	—	$2,53 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-6}$	potentiometrisch[5])
25°	$8,77 \times 10^{-4}$ [a])	$1,74 \times 10^{-5}$ [a])	$3,98 \times 10^{-7}$ [a])	potentiometrisch[2])
25°	$8,32 \times 10^{-4}$ [a])	$1,82 \times 10^{-5}$ [a])	$5,50 \times 10^{-7}$ [a])	potentiometrisch[6])
25°	$8,5 \times 10^{-4}$	—	—	durch die elektrische Leitfähigkeit ermittelt[7])
30°	$8,91 \times 10^{-4}$ [a])	$1,76 \times 10^{-5}$ [a])	$3,89 \times 10^{-7}$ [a])	potentiometrisch[8])
30°	$9,21 \times 10^{-4}$ [a])	$2,59 \times 10^{-5}$ [a])	$1,35 \times 10^{-6}$ [a])	potentiometrisch[6])
37°	$9,08 \times 10^{-4}$ [a])	$1,79 \times 10^{-5}$ [a])	$3,77 \times 10^{-7}$ [a])	potentiometrisch[2])

[a]) Diese Werte sind auf Ionenaktivitäten bezogen. — [1]) I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl. [Berlin 1923], S. 166. — [2]) Bjerrum, Unmack, *Math.-phys. Medd. danske Vid. Selsk.* **9** [1929], 168. — [3]) Kolthoff, Bosch, *R.* **47**, 561. — [4]) Hastings, van Slyke, *J. biol. Chem.* **53**, 271. — [5]) Auerbach, Smolczyk, *Ph. Ch.* **110**, 116. — [6]) Simms, *J. phys. Chem.* **32**, 1128, 1501. — [7]) Böeseken, *R.* **40**, 579. — [8]) Morton, *Trans. Faraday Soc.* **24** [1928], 17, 24.

aktiver Kohle in wäßr. Citronensäure-Lösung: Fromageot, *C. r.* **179**, 1405. — Elektrolytische Dissoziationskonstanten s. in Tabelle 2. — Einfluß der Temperatur auf die Wasserstoffionen-Konzentration von Citrat-Natronlauge-Gemischen zwischen 10° und 70°: Walbum, *Bio. Z.* **107**, 225; von Citronensäure, Mono-, Di- und Trinatriumcitrat und den Puffergemischen von Mononatriumcitrat mit Citronensäure und Dinatriumcitrat zwischen 18° und 60°: Kolthoff, Tekelenburg, *R.* **46**, 36. Änderung der Wasserstoffionen-Konzentration einer 1n-Lösung durch Zusatz von Ammoniak: Andreasen, *Fr.* **69**, 109. p_H von Gemischen von Citronensäure mit Kaliumcitrat bei 25°: Haynes, Brown, *Biochem. J.* **22**, 951; mit Dinatriumphosphat: McIlvaine, *J. biol. Chem.* **49**, 184. Einfluß von Natriumcitrat auf den p_H-Wert von Natriumacetat- und Natriumphosphat-Puffer-Lösungen: Hay., *Biochem. J.* **15**, 449; von Kaliumcitrat auf Kaliumphosphat-Lösungen: Hay. Wasserstoffionenkonzentration wäßr. Lösungen der Gemische mit Borsäure und Molybdänsäure bei 20°: Rimbach, Ley, *Ph. Ch.* **100**, 398, 403. p_H von äquimolekularen Citronensäure-Citrat-Gemischen in wäßr. Saccharose-Lösung bei 18°: Kolthoff, *R.* **48**, 221. Über die puffernde Wirkung in der Milch vgl. Rüdiger, Wurster, *Bio. Z.* **216**, 392. — Konduktometrische und potentiometrische Titrationen s. S. 366. — Elektroosmose wäßr. Lösungen: Rabinerson, *Koll.-Z.*

45, 122; *C.* **1928** II, 1192. Zur Zerstäubungselektrizität wäßr. Lösungen vgl. ZEEHUISEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 1115; *C.* **1921** I, 929. Elektrische Doppelbrechung von Citronensäure- und Natriumcitrat-Pulversuspensionen in Benzol und Toluol: PROCOPIU, *C. r.* **172**, 1173.

Natriumcitrat beschleunigt die Oxydation von Buttersäure durch Wasserstoffperoxyd (WITZEMANN, *Am. Soc.* **49**, 990). Hemmende Wirkung von Natriumcitrat auf die Oxydation von Seifen an der Luft: O. M. SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692.

Chemisches Verhalten.

Citronensäure zersetzt sich im Licht einer Quecksilberdampf-Lampe unter Bildung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff und hexoseartigen Verbindungen (VOLMAR, *C. r.* **176**, 743). Eine wäßr. Lösung von Natriumcitrat und Natriumcarbonat gibt bei der Belichtung mit Quarz-Quecksilber-Licht Formaldehyd und einen Kupfer(II)-sulfat reduzierenden Zucker (BALY, HEILBRON, BARKER, *Soc.* **119**, 1033). Bei der Belichtung einer wäßr. Lösung von Natriumcitrat mit tropischem Sonnenlicht entsteht Formaldehyd (DHAR, SANYAL, *J. phys. Chem.* **29**, 928). Zersetzt sich beim Erhitzen in der Bombe auf 400° unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, Aceton, Essigsäure, Wasser, Kohlenstoff und gasförmigen Produkten (HERNDON, REID, *Am. Soc.* **50**, 3070, 3072). Oxydation von Citronensäure oder ihrem Natriumsalz durch Luft bei Gegenwart von aktiver Kohle oder von Manganoxyden in Wasser bei 39° oder 40°: GOMPEL, MAYER, WURMSER, *C. r.* **178**, 1026; MAY., WURM., *Ann. Physiol. Physicoch. biol.* **2** [1926], 334, 340; *Ber. Physiol.* **37**, 501; *C.* **1927** I, 1851. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Oxydierbarkeit durch Luft in Gegenwart von Blutkohle bei 40°: G., MAY., WURM. Oxydation in sehr verdünnter wäßriger Lösung durch Sauerstoff in Gegenwart von Kupferpulver bei 20°: WIELAND, *A.* **434**, 191. Induzierte Oxydation von Natriumcitrat durch Luft bei Gegenwart von Ammoniumeisen(II)-sulfat: DHAR, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 1024; *C.* **1922** I, 398. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure bei 104—150°: KERP, *Arb.-Gesundh.-Amt* **57**, 560; *C.* **1927** I, 1902. Oxydation durch Äthylhydroperoxyd-Lösung und Luft bei Gegenwart von Ammoniumeisen(II)-sulfat: v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **149**. 189. Geschwindigkeit der Oxydation durch Brom unter dem Einfluß ultravioletter Strahlung: PURAKAYASTHA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 376; *C.* **1929** II, 1897. Die durch Belichtung eingeleitete Reaktion von Citronensäure mit Brom oder von Natriumcitrat mit Jod verläuft auch nach Verdunkelung noch einige Zeit beschleunigt weiter (MUKERJI, DHAR, *J. indian chem. Soc.* **2**, 281, 282; *C.* **1926** I, 2777). Kinetik der Reaktion von Natriumcitrat mit Jod im Dunkeln und im Licht bei 32° und 33°: MU., DH., *J. phys. Chem.* **32**, 1313; **33**, 851. Citronensäure wird durch Chromschwefelsäure quantitativ oxydiert (SIMON, *C. r.* **180**, 674). Kinetik der Reaktion mit Chromsäure im Dunkeln und im Sonnenlicht bei 30°, 40° und 50° in Gegenwart und in Abwesenheit von Mangan(II)-sulfat: BHATTACHARYA, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **169**, 382. Einfluß der Intensität des Lichtes auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit Chromsäure: BH., DH., *J. indian chem. Soc.* **6**, 200; *C.* **1929** II, 1263. Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in wäßr. Lösung bei 28°: SANYAL, DHAR, *Z. anorg. Ch.* **139**, 188; in schwefelsaurer Lösung: BOTSTIBER, *Bio. Z.* **174**, 71. Kinetik und Temperaturkoeffizient der Reaktion mit Permanganat in Gegenwart von Mangan(II)-sulfat oder verd. Schwefelsäure im Dunkeln: DEY, DHAR, *Z. El. Ch.* **32**, 593. Citronensäure wird von alkal. Kaliumquecksilber(II)-jodid-Lösung (Neßlers Reagens) bei 100° nicht angegriffen (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1687). Natriumcitrat reagiert mit Quecksilber(II)-chlorid im Dunkeln nicht, wird aber bei Gegenwart von Eisen(II)-salzen oxydiert (DHAR, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 1028; *C.* **1922** I, 398).

Citronensäure liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom Kohlendioxyd (VAN DER HAAR, *R.* **48**, 1171). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd auf 250—260° unter Druck entstehen Methylbernsteinsäure, Ameisensäure, Essigsäure und andere Produkte (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **60**, 1975; Ж. **59**, 1086). Einw. von Lösungen von Citronensäure und Ammoniumcitraten auf Di- und Tricalciumphosphat: ANDREASEN, *Fr.* **69**, 107. Veresterung von Citronensäure mit Alkohol in wäßr. Lösung: CORNWELL, *Pharm. J.* **120**, 391; *C.* **1928** I, 2878. Citronensäure gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Behandeln der entstandenen Aceton-α.α′-dicarbonsäure mit Phenol und konz. Schwefelsäure bei höchstens +10° Cumarinyl-(4)-essigsäure (DEY, ROW, *J. indian chem. Soc.* **1**, 112; *C.* **1925** I, 521; LIMAYE, *J. indian chem. Soc.* **4**, 159; *C.* **1927** II, 1701). Liefert bei langsamem Erhitzen mit m-Kresol und Schwefelsäure (D: 1,84) auf 130° geringe Mengen 4.7-Dimethyl-cumarin; mit p-Kresol erhält man geringe Mengen 4.6-Dimethyl-cumarin (MÜLLER, *B.* **58**, 2205). Gibt beim Erhitzen mit Orcin und konz. Schwefelsäure auf 110° bis 130° 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure-(4) (Syst. Nr. 2624) und Orcinaurin (Syst. Nr. 2560; vgl. H **18**, 201) (M.).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Über die Dehydrierung von Citronensäure durch Citricodehydrase[1]) s. C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl. Bd. II [Den Haag 1939], S. 1521, 1548; W. FRANKE in H. v. EULER, Chemie der Enzyme, II. Teil, 3. Abschnitt [München 1934], S. 566; F. SCHLENK in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 2319. Dehydrierung von Citronensäure durch Methylenblau in Gegenwart von Citricodehydrase aus Gurkensamen: THUNBERG, *Bio. Z.* **206**, 111; aus Schweine- oder Schafleber: BERNHEIM, *Biochem. J.* **22**, 1180; in Gegenwart von gewaschenem Muskel- oder Sarkomgewebe: FLEISCH, *Biochem. J.* **18**, 298. Die Reduktion von Methylenblau in Gegenwart von Citricodehydrase wird durch Blausäure (FL.) und durch Aconitsäure (BERNHEIM) gehemmt. Dehydrierung von Citronensäure durch m-Dinitrobenzol in Gegenwart von Citricodehydrase aus Schweine- oder Schafleber: BERNHEIM. Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von gewaschenem Muskel- oder Sarkomgewebe bei An- oder Abwesenheit von Blausäure: FL. Citronensäure verzögert die Reduktion von Methylenblau durch Bernsteinsäure in Gegenwart von mit Toluol behandelten Colibakterien (QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **22**, 692).

Über den Abbau von Citronensäure oder ihrer Salze durch Mikroorganismen vgl. K. BERNHAUER, Die oxydativen Gärungen [Berlin 1932], S. 103; K. BERNHAUER in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 1107; K. BERNHAUER, H. KNOBLOCH in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 2473. Bei der Einw. von Bact. coli in Gegenwart von Formiaten (GREY, *Pr. roy. Soc.* [B] **96**, 160; *C.* **1924** I, 2786) sowie von Bac. suipestifer (BROWN, DUNCAN, HENRY, *J. Hyg.* **23**, Nr. 1, S. 6; *C.* **1925** I, 241) auf Citrate entstehen Kohlendioxyd, Essigsäure und Bernsteinsäure. Ammoniumcitrat wird durch Luftbakterien oder durch ein aus diesen isoliertes, dem Bact. candican ähnliches stäbchenförmiges Bacterium anfangs unter Bildung von Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlendioxyd, später (nach Alterung des Bakterienstammes) unter Bildung von Aconitsäure vergoren (TERADA, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 511; 1; *C.* **1927** I, 1845). Bei der Vergärung von Ammoniumcitrat durch Bac. pyocyaneus entstehen Aceton-α.α'-dicarbonsäure, Aceton, Malonsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und wahrscheinlich geringe Mengen Glykolsäure und Glyoxylsäure (BUTTERWORTH, WALKER, *Biochem. J.* **23**, 927). Bac. pyocyaneus wächst auf Citrat als einziger Kohlenstoffquelle unter anaeroben Bedingungen nur in Gegenwart von Nitrat, aerob auch in Abwesenheit von Nitrat (QUASTEL, STEPHENSON, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 310, 311). Abbau der Citronensäure der Kuhmilch durch Bac. subtilis, Bac. mesentericus vulgatus und Proteus vulgaris: KICKINGER, *Bio. Z.* **132**, 215. Verwertung als Kohlenstoffquelle für Bakterien: WAGNER, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **90**, 61; *C.* **1920** III, 100; BRAUN, CAHN-BRONNER, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **86**, 10; *C.* **1921** I, 914; PESCH, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **86**, 100; *C.* **1921** I, 915; BRAUN, Mitarb., *Bio. Z.* **146**, 578; READER, *Biochem. J.* **21**, 905.

Ammoniumcitrat oder Natriumcitrat wird beim Schütteln mit einer wäßr. Suspension von Preßhefe im Sauerstoffstrom nicht angegriffen (LUNDIN, *Bio. Z.* **142**, 466, 467). Bei der Einw. von Aspergillus niger auf Citronensäure in saurer Lösung entstehen Glyoxylsäure, Malonsäure und Aceton (CHALLENGER, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1927**, 205) sowie Aceton-α.α'-dicarbonsäure und Essigsäure (W., S., CH., *Soc.* **1927**, 3050). Vergärung von sauren Citraten zu Oxalaten durch gewisse Aspergillus niger-Stämme: WEHMER, *B.* **57**, 1661. Abbau saurer Citrate durch Aspergillus niger japonicus gibt keine Oxalsäure, sondern vielleicht sofort Kohlendioxyd und Wasser (WEH.). Vergärung von saurem Natriumcitrat und saurem Calciumcitrat durch Aspergillus fumaricus: SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 145. Zersetzung von Citraten durch Citromyces-Arten in Gegenwart von Natriumcarbonat zu Oxalsäure: BUTKÉWITSCH, *Bio. Z.* **131**, 342. Geschwindigkeit der Oxydation und Assimilation von Citronensäure durch Sterigmatocystis nigra in Abhängigkeit vom p_H: AUBEL, WURMSER, *C. r.* **179**, 850. Assimilation durch Torula-Arten (Eutorula mucigera): BERWALD, *Z. Brauw.* **47**, 49; *C.* **1924** II, 2669; durch Fusarium lini: WHITE, WILLAMAN, *Biochem. J.* **22**, 594. Verhalten im Organismus des Schweines: WOODS, *Am. J. Physiol.* **79**, 321; *C.* **1927** I, 1852.

Über das physiologische Verhalten der Citronensäure und ihrer Salze vgl. die ausführliche Übersicht von H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 978. Einfluß auf die Keimung der Sporen von Phycomyces nitens in Pepton-Lösung: TITS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 548; *C.* **1927** I, 1326. Natriumcitrat und Ammoniumcitrat steigern die Trieb- und Gärkraft von Preß- und Bierhefe (ZELLER, *Bio. Z.* **175**, 141). Einfluß des neutralen Kaliumsalzes auf die Pflanzenatmung: KLEIN, PIRSCHLE, *Bio. Z.* **176**, 26. Chemotaktische Wirkung von Citronensäure und Natriumcitrat gegenüber den Larven des Schiffbohrwurmes (Teredo norvegica): HARINGTON, *Biochem. J.* **15**, 738.

---

[1]) Nach MARTIUS (*H.* **257** [1938], 35) ist das bisher als Citricodehydrase bezeichnete Ferment ein System aus Isocitricodehydrase und einem fumarase-ähnlich wirkenden Ferment Aconitase.

Giftwirkung von Citronensäure auf Zellen des Milzgewebes von Kaninchen: RADSIMOWSKA, *Bio. Z.* **142**, 39. Einfluß von Natriumcitrat auf die Koagulationszeit von Rinderblut und auf den Gehalt des Serums an Calcium: STEWART, PERCIVAL, *Biochem. J.* **22**, 560. Wirkung auf die Keratinsubstanzen der menschlichen Haut: MENSCHEL, *Ar. Pth.* **110**, 5, 34; *C.* **1926** II, 50.

Verwendung; Analytisches.

Über die Verwendung von Citronensäure vgl. TH. GEUTHER in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 448. Über die Verwendung in der Photographie vgl. J. M. EDER, Ausführliches Handbuch der Photographie, 3.—6. Aufl. [Halle/Saale 1926—1930], Bd. II, Tl. 1 und 2, Bd. III, Tl. 1 und 2, Bd. IV, Tl. 1, 2 und 4.

Literatur über Nachweis und Bestimmung von Citronensäure: BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. III [Berlin 1932], S. 787; Bd. V [Berlin 1934], S. 245, 393; Ergänzungswerk zur 8. Aufl. von J. D'ANS, Bd. III [Berlin 1940], S. 51, 79, 704. — A. BÖMER, O. WINDHAUSEN in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, 2. Teil [Berlin 1935], S. 1116, 1151, 1161; A. BEYTHIEN, ebenda Bd. V [Berlin 1938], S. 604, 639; O. REICHARD, ebenda Bd. VII [Berlin 1938], S. 339. Kritik verschiedener Analysenmethoden: BLEYER, SCHWAIBOLD, *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 260; R., *Z. Unters. Lebensm.* **51**, 274; *C.* **1926** II, 833.

Citronensäure gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Phloroglucin eine dunkelbraune, mit konz. Schwefelsäure und Hydrochinon eine grüne Färbung (BRAUER, *Ch. Z.* **44**, 494). Mit Carbazol und Schwefelsäure entsteht eine blaßrote Färbung (DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 79). Citronensäure entfärbt (wie andere Oxycarbonsäuren) Phosphormolybdänsäure (MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 214). Saure Citrate geben mit Ammoniummetavanadat eine gelbe Färbung, die beim Kochen oder bei längerer Einw. blau wird; neutrale Citrate geben die Reaktion nicht (ROSSI, *Quim. Ind.* **6**, 114; *C.* **1929** II, 1187).

Einfluß von Chloriden auf den Nachweis mit Quecksilber(II)-sulfat und Kaliumpermanganat nach DENIGÈS (*A. ch.* [7] **18**, 415) vgl. WAGENAAR, *Pharm. Weekb.* **63**, 1297, 1386; *C.* **1927** I, 777; KOLTHOFF, *Pharm. Weekb.* **63**, 1322, 1453; *C.* **1927** I, 777, 1191. Zum Nachweis als Pentabromaceton nach STAHRE (*Fr.* **36** [1897], 195) vgl. POLONOVSKI, *J. Pharm. Chim.* [7] **24**, 167; *C.* **1921** IV, 1030; SCHOORL, *Pharm. Weekb.* **63**, 1455; *C.* **1927** I, 1191. Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von Citronensäure (allein und in Gegenwart anderer Säuren): ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* **1927**, 295. Über die Abtrennung von Citraten aus Säuregemischen und ihren qualitativen Nachweis vgl. FERNANDES, GATTI, *G.* **53**, 109, 110. Abtrennung aus Gemischen mit Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Benzoesäure als Triphenacylester: RATHER, REID, *Am. Soc.* **43**, 632. Abtrennung aus Gemischen mit Milchsäure durch Fällung aus der Lösung in Methanol mit methylalkoholischer Barytlauge: FLASCHENTRÄGER, LÖHR, *H.* **174**, 305. Citronensäure gibt im Gegensatz zu Weinsäure und Oxalsäure mit Kupferacetat keinen Niederschlag (PERIETZEANU, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 49; *C.* **1928** II, 797). Unterscheidung von Weinsäure durch Erhitzen bis zur Entzündung: STEVENS, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 155; *C.* **1924** I, 1697; durch Alkalimeta- oder -pyrovanadat: ROSSI, *Ann. Chim. applic.* **18**, 366; *C.* **1928** II, 2386; durch phosphormoybdänsaures und vanadinsaures Ammonium in konz. Schwefelsäure: PARRI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **6**, 536; *C.* **1925** I, 994; durch Überführen in Aceton-α.α'-dicarbonsäure, Behandeln mit Kaliumnitrit in Essigsäure und Nachweis der entstandenen Blausäure durch die Berlinerblau-Reaktion: JORISSEN, *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 136; *C.* **1921** II, 536. Zusammenstellung und Kritik der Methoden zum Nachweis in Wein und Most: v. D. HEIDE, STRAUBE, Festschrift der Lehranstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau Geisenheim [Mainz 1922], S. 336; *C.* **1922** IV, 803; REICHARD, *Z. Unters. Lebensm.* **51**. 275; *C.* **1926** II, 833. Nachweis in Traubenmost nach DENIGÈS: MUTTELET, *Ann. Falsificat.* **16**, 394; *C.* **1924** I, 972. Zum Nachweis in frischen Fruchtsäften nach STAHRE (*Pharm. Weekb.* **39**, 645) vgl. WAGENAAR, *Pharm. Weekb.* **61**, 49; *C.* **1924** I, 1287. Nachweis neben Äpfelsäure und Weinsäure in Pflanzensäften durch Überführung in die Äthylester und Identifizierung als Trihydrazid (F: 107—108°): FRANZEN, SCHUHMACHER, *H.* **115**, 20. Nachweis im Tomatensaft als Tricalciumcitrat: BORNTRÄGER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **50**, 279; *C.* **1926** I, 2155; als Triphenacylester: KREMERS, HALL, *J. biol. Chem.* **41**, 17. Nachweis in der Äpfelsäure des Handels, in pharmazeutischen Citronensäurezubereitungen, in Limonaden und Milch durch die Jodoform-Reaktion von BROEKSMIT (*Pharm. Weekb.* **42**, 637; *C.* **1905** II, 886): BR., *Pharm. Weekb.* **60**, 626; *C.* **1923** IV, 353.

Mikrochemischer Nachweis durch Überführung in Silber-, Kupfer(II)- und Wismutcitrat und durch Umwandlung in Citraconsäureanhydrid, nachfolgende Oxydation zu Brenztraubensäure mit Permanganat und Identifizierung als Phenylhydrazon: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 343. Trennung von Dicarbonsäuren und anderen Oxycarbonsäuren: B.-KL. Mikro- und histochemischer Nachweis im Pflanzengewebe durch Sublimation unter vermindertem Druck: KLEIN, WERNER, *H.* **143**, 141.

Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Vanillin und konz. Schwefelsäure: SCHMALFUSS, KEITEL, *H.* **138**, 158; durch Oxydation mit verd. Permanganat-Lösung zu Aceton: GRIEBEL, WEISS, *Z. Unters. Lebensm.* **56**, 166; *C.* **1929** I, 1401; durch Überführung in Jodaceton: WAGENAAR, *Chem. Weekb.* **24**, 258; *C.* **1927** II, 303; *Pharm. Weekb.* **64**, 1137; *C.* **1928** I, 385. Nachweis kleiner Mengen von Citronensäure in der Frauenmilch und im Männerharn nach der Methylenblaumethode in Gegenwart einer Citricodehydrase aus Gurkensamen: THUNBERG, *Bio. Z.* **206**, 116.

Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 147, 630; s. a. COLLINS, Mitarb., *Ind. Eng. Chem.* **20** [1928], 979. Zur Prüfung auf Blei- und Kupfersalze in Citronensäure nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs, 6. Ausgabe vgl. FRERICHS, *Apoth.-Ztg.* **43**, 513; *C.* **1928** I, 2850; SCHÜTZ, *Pharm. Ztg.* **74**, 1127; *C.* **1929** II, 2232.

Konduktometrische Titration von Citronensäure mit Alkalilauge (auch in Gegenwart von Alkohol): KOLTHOFF, *Z. anorg. Ch.* **111**, 47; von Citraten mit Salzsäure in Gegenwart von Alkohol: K., *Z. anorg. Ch.* **111**, 105; mit Silbernitrat: K., *Fr.* **61**, 238; mit Quecksilber(II)-perchlorat: K., *Fr.* **61**, 341; mit Bleinitrat: K., *Fr.* **61**, 376; mit Bariumchlorid in Gegenwart von Alkohol: K., *Fr.* **61**, 445. Potentiometrische Titration mit Natronlauge: AUERBACH, SMOLCZYK, *Ph. Ch.* **110**, 116; auch in Gegenwart von Natriumchlorid und Magnesiumchlorid in Wasser: SIMMS, *J. phys. Chem.* **32**, 1128; von Ammoniumcitrat mit Natronlauge: ROBINSON, BANDEMER, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 430; *C.* **1922** IV, 408. Potentiometrische Titration der Gemische mit Äpfelsäure, Weinsäure und Natriumcitrat in Wasser bei 20°: AU., SM.; mit Phosphorsäure, Calciumchlorid und Casein in Wasser: RÜDIGER, WURSTER, *Bio. Z.* **216**, 393.

Zur quantitativen Bestimmung durch Fällung der Citronensäure als Calciumcitrat vgl. BLEYER, SCHWAIBOLD, *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 264, 297; BORNTRÄGER, *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **50**, 279; *C.* **1926** I, 2155. Äpfelsäure übt auf die Bestimmung von Citronensäure in Citronensaft nach der Calciumcitrat-Methode keinen Einfluß aus (PERCIABOSCO, *Atti II. Congr. naz. Chim. pura appl.* **1926**, 1369; *C.* **1928** I, 2191). Quantitative Trennung von Oxalsäure über die Calciumsalze: BUTKEWITSCH, *Bio. Z.* **131**, 327; **136**, 225; BERNHAUER, *Bio. Z.* **172**, 305; von Gluconsäure über die Calciumsalze: BERNH. Zur Bestimmung nach der Bariumcitrat-Methode vgl. BL., SCH., *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 276. Bestimmung im Traubenmost nach der Bariumcitrat-Methode: MUTTELET, *Ann. Falsificat.* **16**, 392; *C.* **1924** I, 972; neben Äpfelsäure in Obsterzeugnissen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Bariumsalze in verd. Alkohol: M., *Ann. Falsificat.* **15**, 196; *C.* **1922** IV, 848; ESPESO, *Ann. Falsificat.* **21**, 202; *C.* **1928** II, 502. Zur Bestimmung als Bleicitrat vgl. BL., SCH., *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 278. Bestimmung neben Äpfelsäure im Tabak nach der Esterhydrazid-Methode: RUNDSHAGEN, *Ch. Z.* **50**, 764; *C.* **1926** II, 3122.

Jodometrische Bestimmung: KOLTHOFF, *Fr.* **60**, 456; CUNY, *J. Pharm. Chim.* [8] **3**, 114; *C.* **1926** II, 2331; PIRONNE, *Riv. ital. Essenze Prof.* **10**, 101; *C.* **1928** II, 2491.

Zur Bestimmung als Pentabromaceton nach STAHRE vgl. HARTMANN, HILLIG, *J. Assoc. agric. Chemists* **10**, 264; *C.* **1927** II, 1985. Bestimmung nach der Pentabromaceton-Methode im Traubenmost: HEIDUSCHKA, PYRIKI, *Z. Unters. Lebensm.* **54**, 466; *C.* **1928** I, 1725; in Früchten und Fruchtprodukten: HA., HI., *J. Assoc. agric. Chemists* **11**, 257; *C.* **1928** II, 1157; in Milch und Milchprodukten: SUPPLEE, BELLIS, *J. biol. Chem.* **48**, 454; KICKINGER, *Bio. Z.* **132**, 211; STEUART, *Analyst* **49**, 466; *C.* **1925** I, 177; im Harn: AMBERG, MCCLURE, *Am. J. Physiol.* **44** [1917], 453; *C.* **1922** III, 455; MCCL., *J. biol. Chem.* **53**, 357; MCCL., SAUER, *Am. J. Physiol.* **62**, 140; *C.* **1923** II, 666. — Bestimmung mit Denigès' Reagens im Milchpulver: STEUART; im Harn: MCCL., SAUER. Bestimmung von Citronensäure durch Oxydation mit Permanganat-Lösung zu Aceton, sofortige Destillation desselben und Abscheidung als unlösliche, komplexe Acetonquecksilberverbindung mit Denigès' Reagens und Titration des Quecksilbers mit 0,1 n-Ammoniumrhodanid-Lösung (1 cm^3 = 2,96 mg Citronensäure) und Ammoniumeisen(III)-sulfat als Indicator: BLEYER, SCHAIBOLD, *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 288, 299; vgl. PRATT, *Chem. Abstr.* **6** [1912], 1582; WILLAMAN, *Am. Soc.* **38** [1916], 2193. Zur Bestimmung nach GOWING-SCOPES (E I, 195) vgl. BL., SCH., *Milchwirtsch. Forsch.* **2**, 282, 298.

Mikrobestimmung von Citronensäure in Milch, Obstsäften und Wein durch Überführung in Pentabromaceton, Abscheiden und Messen des Niederschlages in besonderen Zentrifugengläschen: BLEYER, SCHWAIBOLD, *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 293, 301.

Salze der Citronensäure (Citrate).

Einfluß von Citraten auf die Fällung von Bariumsulfat: NICHOLS, THIES, *Am. Soc.* **48**, 302.

Ammoniumcitrat (H 563; E I 196). Löslichkeit der Erdalkalisulfate in wäßr. Ammoniumcitrat-Lösung bei 20° und 40°: TEODOSSIU, *Bulet. Soc. chim. România* **3**, 15; *C.* **1921** III. 1116. Dichte und Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 17,5°: DE GARCÍA, *An. Soc. quím. arg.* **8** [1920], 382. Giftwirkung auf Ratten: UNDERHILL, KAPSINOW, *J. biol. Chem.* **54**, 455.

Reinheitsprüfung der Ammoniumcitrat-Lösung nach PETERMANN: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 31. Bestimmung des Ammoniaks im Ammoniumcitrat: ROBINSON, BANDEMER, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 429; *C.* **1922** IV, 408.

Lithiumcitrate (E I 196). $Li_3C_6H_5O_7$ (Wassergehalt unbekannt). Ist nicht piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 254; *C.* **1929** I, 1893). — $Li_3C_6H_5O_7 + 4H_2O$. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 284. — $Li_2NaC_6H_5O_7 + 2H_2O$ (Lithizit). Beeinflußt den Albuminat- und Kohlehydratstoffwechsel günstig (WEISS, *Wien. klin. Wschr.* **37**, 1142; *C.* **1925** I, 119).

Mononatriumcitrat $NaC_6H_7O_7$ (H 563). Nach KREMERS, HALL (*J. biol. Chem.* **41**, 16) ist das Salz von HELDT (*A.* **47**, 165) ein Gemisch von Trinatriumcitrat und Citronensäure. Spezifische Wärme wäßr. Lösungen bei 16°, 18° und 20°: RICHARDS, GUCKER, *Am. Soc.* **47**, 1889; RI., MAIR, *Am. Soc.* **51**, 742. Verdünnungswärme wäßr. Lösungen bei 16° und 20°: RI., MAIR. Einfluß auf das Quellungsvermögen von Gelatine: BUCHNER, *R.* **46**, 443.

Dinatriumcitrat $Na_2C_6H_6O_7$ (H 563). Das Salz von HELDT (*A.* **47**, 164) ist nach KREMERS, HALL (*J. biol. Chem.* **41**, 16) ein Gemisch von Trinatriumcitrat und Citronensäure. Spezifische Wärme wäßr. Lösungen bei 16°, 18° und 20°: RICHARDS, GUCKER, *Am. Soc.* **47**, 1889; RI., MAIR, *Am. Soc.* **51**, 742. Verdünnungswärme wäßr. Lösungen bei 16° und 20°: RI., MAIR. Einfluß auf das Quellungsvermögen von Gelatine: BUCHNER, *R.* **46**, 443.

Trinatriumcitrat (H 563; E I 196). $Na_3C_6H_5O_7 + 5H_2O$. Krystallhärte: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 332. Ist nicht piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 253; *C.* **1929** I, 1893). Unlöslich in Anilin bei 25° (GLASSTONE, BRIDGMAN, HODGSON, *Soc.* **1927**, 635). Lösungsvermögen einer 2n- und einer gesättigten wäßrigen Lösung für Isoamylalkohol bei ca. 18°: TRAUBE, SCHÖNING, WEBER, *B.* **60**, 1811; von 0,1—0,5 m-wäßrigen Lösungen für Borsäure bei 18°: KOLTHOFF, *R.* **45**, 610. Oberflächenspannung einer 2n-Lösung bei ca. 18°: TR., SCHÖ., W. Ausflockende Wirkung auf Gelatine-Sole: BUCHNER, *R.* **46**, 441; im Gemisch mit Natriumsulfat auf Agar-Sole: BÜCHNER, KLEIJN, *Versl. Akad. Amsterdam* **36**, 623; *C.* **1927** II, 2652. Einfluß auf das Quellungsvermögen von Gelatine in Wasser: BUCH., *R.* **46**, 443; v. MORACZEWSKI, HAMERSKI, *Bio. Z.* **208**, 302. Spezifische Wärme einer wäßr. Lösung bei 16°, 18° und 20°: RICHARDS, GUCKER, *Am. Soc.* **47**, 1889; RI., MAIR., *Am. Soc.* **51**, 742. Verdünnungswärme wäßr. Lösungen bei 16° und 20°: RI., MAIR. Refraktion wäßr. Natriumcitrat-Lösungen: HUECK, *Bio. Z.* **160**, 186. Elektrische Leitfähigkeit verdünnter wäßriger Lösungen bei 25°: SHEAR, KRAMER, *J. biol. Chem.* **79**, 169. Leitfähigkeitstitration verd. Natriumchlorid- und Calciumchlorid-Lösungen mit Natriumcitrat bei 25°: SH., KR., *J. biol. Chem.* **79**, 164, 166; von wäßriger und salzsaurer Calciumchlorid-Lösung mit Natriumcitrat bei 38°: SH., KR., RESNIKOFF, *J. biol. Chem.* **83**, 727; vgl. a. SH., KR., *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **24**, 624; *C.* **1929** I, 218. Änderung der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung bei der Adsorption an Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1111. Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Suspensionen aktiver Kohle in wäßr. Natriumcitrat-Lösung: FROMAGEOT, *C. r.* **179**, 1405. Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Arsen(III)-sulfid-Sol: MUKHERJEE, CHAUDHURY, CHOUDHURI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 504; *C.* **1928** I, 662. Elektroosmose wäßr. Lösungen: RABINERSON, *Koll.-Z.* **45**, 122; *C.* **1928** II, 1192. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen wäßrigen und butylalkoholischen Natriumcitrat-Lösungen bei 25°: ALLEMANN, *Z. El. Ch.* **34**, 379. Elektrische Doppelbrechung von Suspensionen in Benzol und Toluol: PROCOPIU, *C. r.* **172**, 1173. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 304.

Kaliumcitrate (H 563; E I 196). $KC_6H_7O_7 + H_2O$. Löslich bei Zimmertemperatur in ca. 2 Tln., bei Siedetemperatur in ca. $^1/_2$ Tl. Wasser (KOLTHOFF, VLEESCHHOUWER, *Bio. Z.* **179**, 411). Wasserstoffionen-Konzentration wäßr. Lösungen der Gemische mit Salzsäure, Natronlauge, Citronensäure und Borax: K., VL., *Bio. Z.* **179**, 411; **183**, 444; mit Dikaliumcitrat: K., *Bio. Z.* **195**, 246. — $K_2C_6H_6O_7$ (H 563). Wasserstoffionen-Konzentration wäßr. Lösungen von Dikaliumcitrat und der Gemische mit Mono-, Di- und Trikaliumcitrat bei verschiedenen Verdünnungen: KOLTHOFF, *Bio. Z.* **195**, 246. — $K_3C_6H_5O_7 + H_2O$ (H 563; E I 196). D_4^{18}: 1,995 (FRICKE, SCHÜTZDELLER, *Z. anorg. Ch.* **136**, 302). Leicht löslich in heißem 65%igem Alkohol (WALKER, SUBRAMANIAM, CHALLENGER, *Soc.* **1927**, 3050). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: FR., SCH. Dichte wäßr. Lösungen bei 16,5°: DE GARCÍA, *An. Soc. quim. arg.* **8** [1920], 387; bei 25°: FR., SCH.; bei 18° und 25°: WASASTJERNA, *Acta Soc. Sci. fenn.* **50**, Nr. 2, S. 54, XXXII. Viscosität wäßr. Lösungen bei 25°: FR., SCH. Anomale Osmose wäßr. Lösungen durch Kollodiummembranen: BARTELL, CARPENTER, *J. phys. Chem.* **27**, 109; PREUNER, RODER, *Z. El. Ch.* **29**, 54. Interferometrische Bestimmung der Adsorption an Holzkohle: ODÉN, LANGELIUS, *J. phys. Chem.* **25**, 387, 393; *C.* **1922** I, 390. Brechungsindices wäßr. Lösungen bei 16,5°: DE G.; bei 18° und 25°: WASASTJERNA, *Acta Soc. Sci. fenn.* **50**, Nr. 2, S. 54, XXXII—XXXIV. Potentialdifferenzen an Kollodiummembranen zwischen Wasser und wäßr. Kaliumcitrat-Lösungen: BARTELL, CARPENTER

J. phys. Chem. **27**, 112; zwischen wäßr. Kaliumcitrat-Lösungen verschiedener Konzentration: PREUNER, RODER, *Z. El. Ch.* **29**, 55. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen wäßrigen und isoamylalkoholischen Kaliumcitrat-Lösungen: WOSNESSENSKY, *Ph. Ch.* **117**, 458. Einfluß auf die Thixotropie von Eisen(III)-oxyd-Solen: FREUNDLICH, SÖLLNER, *Koll.-Z.* **45**, 348; *C.* **1928** II, 1535. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 249.

Kupfercitrate: $Cu(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (H 563). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: BEAULARD DE LENAIZAN, MAURY, *C. r.* **173**, 227. — $K_6Cu(C_6H_4O_7)_2$. Zur Konstitution vgl. WARK, *Soc.* **125**, 2007. — Silbercitrat $Ag_3C_6H_5O_7$, „Itrol" (H 563; E I 196). Löslichkeit in Wasser und in wäßr. Borsäure-Lösung bei 18°: KOLTHOFF, *R.* **45**, 614. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 42. — Magnesiumcitrat. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 289.

Calciumcitrate (H 564; E I 196). $CaC_6H_6O_7 + 2{,}5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (ANDREASEN, *Fr.* **69**, 111). — Tricalciumcitrat. Industrielle Darstellung von Calciumcitrat von großer Reinheit: MELIS, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 457; *C.* **1928** I, 1327. — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 0{,}5H_2O$. *B.* Durch Erhitzen der höheren Hydrate auf 110° (CHATTERJEE, DHAR, *J. phys. Chem.* **28**, 1014). Geht bei Berührung mit Wasser in das Tetrahydrat über. — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ (H 564; E I 196). *B.* Aus Calciumchlorid und Natriumcitrat in siedendem Wasser (CH., DH.). Beim Erwärmen des Hexahydrats über 60° (CH., DH.). Beständig. 1 l Wasser löst bei 30° 2,2 g, bei 95° 1,83 g wasserfreies Salz (CH., DH.). Die Umwandlungstemperatur Hexahydrat ⇄ Tetrahydrat liegt bei 52° (CH., DH.). Verliert beim Erhitzen auf 110° nach CHATTERJEE, DHAR 3,5 Mol H_2O, nach PETERSON, Mitarb. (*Am. Soc.* **49**, 2885) sein gesamtes Krystallwasser; vgl. dagegen PERCIABOSCO, *Atti II. Congr. naz. Chim. pura appl.* **1926**, 1368; *C.* **1928** I, 2171. Gibt nach BLEYER, SCHWAIBOLD (*Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 273, 275) bei 115—125° 1 Mol, bei 145—150° 2 Mol Wasser ab. Bräunt sich nach BLEYER, SCHWAIBOLD ab 165°; beginnt sich nach PERCIABOSCO bei 175—185° unter Gelbfärbung zu zersetzen. — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 6H_2O$. *B.* Aus Calciumchlorid und Natriumcitrat in Wasser unterhalb 60° (CH., DH.). Ist bei Zimmertemperatur ziemlich beständig. 1 l Wasser löst bei 30° 2,01 g, bei 95° 2,27 g wasserfreies Salz. Geht beim Aufbewahren im Sonnenlicht oder beim Erwärmen in das Tetrahydrat, bei längerem Erhitzen auf ca. 110° in das Halbhydrat über. — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ (H 564). Konnte von CHATTERJEE, DHAR (*J. phys. Chem.* **28**, 1013) nicht erhalten werden. — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 16(?)H_2O$. *B.* Aus Calciumchlorid und Natriumcitrat in Wasser und Fällen mit Alkohol (CH., DH.). Hygroskopischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. Sehr unbeständig; geht unterhalb 60° in das Hexahydrat, oberhalb 60° in das Tetrahydrat über.

Strontiumcitrate (H 564). $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. *B.* Aus Strontiumchlorid und Natriumcitrat in siedendem Wasser (CHATTERJEE, DHAR, *J. phys. Chem.* **28**, 1016). Sehr beständig. Geht beim Behandeln mit Wasser nicht in das Pentahydrat über. 1 l Wasser löst bei 30° 2,97 g, bei 95° 1,54 g wasserfreies Salz. — $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ (H 564). *B.* Aus Strontiumchlorid und Natriumcitrat in Wasser bei Zimmertemperatur (CH., D.). Geht im tropischen Sonnenlicht in das Monohydrat über. 1 l Wasser löst bei 30° 1,26 g, bei 95° 1,57 g wasserfreies Salz. Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser.

„Bordicitronensäure" $HBO_2 + 2C_6H_8O_7$ (H 564). Zur Konstitution der Säure von SCHEIBE (*J.* **1879**, 664) und ihrer Salze vgl. HERMANS, *Z. anorg. Ch.* **142**, 108. — Aluminiumcitrat. Über die Auflösung in Wasser vgl. TRAUBE, v. BEHREN, *Ph. Ch.* [A] **138**, 91. — Thallium(I)-citrat $Tl_3C_6H_5O_7$ (H 564). Krystalle (aus Wasser) (WALKER, SUBRAMANIAM, CHALLENGER, *Soc.* **1927**, 3050). — Europiumcitrat $EuC_6H_5O_7 + 5H_2O$. Krystalle (SARKAR, *Bl.* [4] **41**, 186; *A. ch.* [10] **8**, 254). — Gadoliniumcitrate. $GdC_6H_5O_7 + 4H_2O$. Krystalle (SARKAR, *Bl.* [4] **39**, 1391; *A. ch.* [10] **8**, 249). — $GdC_6H_5O_7 + 5H_2O$. Krystalle. Gibt im Vakuum 1 Mol Wasser ab (S.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Zirkoniumcitrat $(ZrO)_3(C_6H_5O_7)_2$. Niederschlag. Wird leicht hydrolysiert (VENABLE, LINEBERRY, *Am. Soc.* **44**, 1709). — $3ZrO(OH)_2(ZrO)_3(C_6H_5O_7)_2$ (V., L.). — Ammoniumzirkoniumcitrat (H 564) und Kaliumzirkoniumcitrat (H 564) konnten von VENABLE, LINEBERRY nicht erhalten werden.

Bleicitrat $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$ (H 564). Die bei 18° gesättigte wäßrige Lösung enthält 159 mg/l wasserfreies Salz (AUERBACH, WEBER, *Z. anorg. Ch.* **147**, 75). Löslichkeit in 0,01 und 0,1 n-Salzsäure bei 18°, in 1 und 4 m-Natrium- und Ammoniumacetat-Lösung und in Alkohol von 50 Gew.-% bei 18°: AU., W. p_H der gesättigten wäßrigen Lösung bei 18°: 6,3.

$(NH_4)_4(VO)_2(C_6H_5O_7)_2O$. Blaue Krystalle (CANNERI, *G.* **56**, 641, 902). — $Na_4(VO)_2(C_6H_5O_7)_2O + 12H_2O$. Hellblaue Krystalle (aus Wasser) (C.). — $K_4(VO)_2(C_6H_5O_7)_2O + 6H_2O$. Hellblaue Krystalle (aus Wasser) (C.).

Wismutcitrate (H 565). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 19: Wismut [Berlin 1927], S. 186. — Die üblichen Verfahren zur Dar-

stellung von Wismutsalzen der Citronensäure geben Produkte von wechselndem Wismutgehalt und verschiedenen Eigenschaften (ADAMS, *Pharm. J.* **113**, 87; *C.* **1924** II, 1681; PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 64; *C.* **1927** I, 3061). Die meisten der bisher beschriebenen Salze dürften daher Gemische von neutralen und basischen Wismutcitraten gewesen sein; vgl. hierzu MOLES, PORTILLO, *An. Soc. españ.* **20**, 575; *C.* **1924** I, 33; PI., *J. Pharm. Chim.* [8] **4**, 530; **6**, 309; *C.* **1927** I, 2103; **1928** I, 30; GODFRIN, *J. Pharm. Chim.* [8] **6**, 61; *C.* **1927** II, 2183; v. OETTINGEN, ISHIKAWA, SOLLMANN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **31**, 355; *C.* **1928** I, 1011. Das „neutrale" Wismutcitrat $C_6H_5O_7Bi$ reagiert sauer (FABRÈGUE, *J. Pharm. Chim.* [7] **25**, 341; *C.* **1922** III, 245; vgl. a. PI., *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 62). — $NH_4BiC_6H_4O_7$. Krystalle (PI., *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 68; *C.* **1927** I, 3062). — $(NH_4)_2(BiO)C_6H_5O_7$. Krystalle (PI., *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 68; *C.* **1927** I, 3062). — $Na(BiO)_2C_6H_5O_7$. Amorphes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Wasser (v. OE., I., SOLL.). Reagiert in wäßr. Lösung neutral (v. OE., I., SOLL.; v. OE., SOLL., SCHWEID, *J. am. pharm. Assoc.* **17**, 540; *C.* **1928** II, 1318. Die wäßr. Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen. — $BiC_6H_5O_7 + 6Na_3C_6H_5O_7$ („Spironal"). Die farblosen Lösungen sind bei 120° noch beständig, ebenfalls gegen Alkalilauge und Alkalicarbonate in der Kälte, beim Erwärmen scheiden diese Wismuthydroxyd bzw. basisches Wismutcarbonat ab (GANASSINI, *Giorn. Farm. Chim.* **72**, 33; *C.* **1923** III, 1051). — Physiologische und therapeutische Wirkung von Wismutcitraten: GA.; SIMON, *Bio. Z.* **159**, 427; GORDONOFF, *Arch. Dermatol.* **150**, 282; *C.* **1926** II, 611; LEONARD, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 96; *C.* **1926** II, 1882; BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 4; *C.* **1927** II, 1729; PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] **7**, 385; *C.* **1928** II, 691.

$[Cr_3(C_6H_5O_7)_2(OH)_2]_2PtCl_6 + 10H_2O$. Violettes Krystallpulver (BELLONI, *G.* **50** II, 189). — $[Cr_3(C_6H_5O_7)_2(OH)_2]_3C_6H_5O_7 + 18H_2O$. Dichroitische Blättchen (dunkelblau und violett) (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, teilweise löslich in 95%igem Alkohol (BELLONI, *G.* **50** II, 184, 188). — Molybdänsäurecitrate (H 565; E I 196). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53: Molybdän [Berlin 1935], S. 336. — $12MoO_3 + 4C_6H_8O_7 + 9H_2O$. *B.* Aus Citronensäure und überschüssigem Molybdänsäureanhydrid (NYSSENS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 132; *C.* **1926** II, 877). Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Wolframsäurecitrate (H 565). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 54: Wolfram [Berlin 1933], S. 336. — Urancitrate (E I 196). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 55: Uran [Berlin 1936], S. 175. — $U_3(C_6H_5O_7)_4 + aq$. *B.* Aus Urantetrachlorid und Citronensäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (LOBANOW, *Roczniki Chem.* **5**, 445; *C.* **1926** II, 1390). Hellgrüner Niederschlag. Ist unterhalb 70° beständig, zersetzt sich bei 70—80° unter Bildung von freier Citronensäure. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Citronensäure, Citrat-Lösungen und starken Säuren. — $(UO_2)_3(C_6H_5O_7)_2 + 6H_2O$ (E I 196). Die konzentrierte wäßrige Lösung scheidet auch in der Dunkelheit nach einiger Zeit das nachfolgende Salz aus (COURTOIS, *Bl.* [4] **33**, 1783). — $(UO_2)_3(C_6H_5O_7)_2 + 2UO_3 + 24H_2O$ (E I 196). Hellgelber Niederschlag (COURTOIS). — $[(UO_2)_3(C_6H_5O_7)_2]_x \cdot (UO_3 \cdot H_2O)$(?). Gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 255). Verändert bis 300° die Farbe wenig, geht beim Veraschen in ein ziegelgelbes Oxyd über.

E I 196, Z. 11 v. u. streiche „Ultraviolettes".

Eisencitrate (H 565; E I 196). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59: Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 540, 856, 888, 942, 1022, 1037, 1064, 1152. — Eisen(III)-citrate. Das normale Eisen(III)-citrat von RIECKHER (*J.* **1873**, 594) konnte von BELLONI (*G.* **50** II, 179) nicht erhalten werden. Läßt man auf 1 Mol Eisen(III)-hydroxyd 1 Mol Citronensäure in Wasser einwirken, so erhält man ein Citrat (S. 370), dessen Kation aus dem Komplex $[Fe_3(C_6H_5O_7)_2(OH)_2(H_2O)_2]$ besteht; bei der Einw. von 1,5 Mol Citronensäure auf 1 Mol Eisen(III)-hydroxyd in Wasser entsteht in der Wärme die Säure $H_6[Fe_2(C_6H_4O_7)_3]$ (S. 370) (B., *G.* **50** II, 179, 182, 187, 209). Während die roten Ammoniumeisencitrate das Ammonium im komplexen Kation enthalten, ist in den grünen Salzen das Ammonium als Kation ionogen an das komplexe Anion gebunden (B., *G.* **50** II, 190, 196, 204). Sowohl die roten als auch die grünen Ammoniumeisen(III)-citrate sind sehr lichtempfindlich und müssen im Dunkeln dargestellt werden (B., *G.* **50** II, 200).

Über nicht näher definierte „Eisencitrate" liegen folgende Angaben vor: Zersetzung von Ferricitrat-Lösungen unter der Einw. von ultraviolettem Licht: FRY, GERWE, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 1392; *C.* **1929** I, 1083. Einw. von flüssigem Schwefelwasserstoff: QUAM, *Am. Soc.* **47**, 105. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 165.

Angaben über nicht näher definierte Ammoniumeisen(III)-citrate: Technische Darstellung eines Ferrum citricum ammoniatum solutum mit 20% Fe: J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, [Berlin 1931], S. 114. Magnetische Suszeptibilität von Ammoniumeisen(III)-citrat: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 494; *C.*

1928 II, 2626. Absorptionsspektren von braunen und grünen Ammoniumeisen(III)-citraten und von deren Gemischen mit Kaliumferricyanid: PLOTNIKOW, KARSCHULIN, *Z. El. Ch.* **38**, 212. Einw. von Sonnenlicht bewirkt Reduktion des Eisen(III)-ions zum Eisen(II)-ion (WEISS, DOWNS, *Am. Soc.* **45**, 2346; s. a. PLOTNIKOW, KARSCHULIN, *Z. El. Ch.* **33**, 212. Reinheitsprüfung von braunem und grünem Ammoniumeisen(III)-citrat: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 164.

$[Fe_3(C_6H_5O_7)_2(OH)_2]_2PtCl_6 + 10H_2O$. Rotbraunes krystallines Pulver (BELLONI, *G.* **50** II, 181, 188). — $[Fe_3(C_6H_5O_7)_2(OH)_2(H_2O)_2]_3C_6H_5O_7 + 18H_2O$. *B.* s. S. 369. Rotbraune Blättchen. Verliert bei 100° 6 Mol Krystallwasser, die letzten beiden Mol Krystallwasser erst bei längerem Erhitzen auf 120° (B., *G.* **50** II, 179). Schwer löslich in Wasser. Gibt mit Natriumphosphat keinen Niederschlag. Die Berlinerblau- und Rhodanreaktion erhält man erst beim Ansäuern mit konz. Salzsäure. — $\{Fe[C_6H_4O_7(FeO)(NH_4)_2][C_6H_5O_7 \cdot Fe(OH)](H_2O)_2\}_2PtCl_6 + 6H_2O$. Rotbraunes mikrokrystallines Pulver (B., *G.* **50** II, 201). — $\{Fe[C_6H_5O_7 \cdot Fe(OH)][C_6H_4O_7(FeO)(NH_4)_2](H_2O)_2\}_3C_6H_5O_7 + 6H_2O$. Rotbraune Blättchen. Löslich in Wasser (B., *G.* **50** II, 200). — $\{Fe[C_6H_4O_7(FeO)(NH_4)_2]_2(H_2O)_2\}_2PtCl_6 + 6H_2O$. Rotbraunes mikrokrystallines Pulver (B., *G.* **50** II, 201). — $\{Fe[C_6H_4O_7(FeO)(NH_4)_2]_2(H_2O)_2\}_3C_6H_5O_7 + 6H_2O$. Zur Konstitution vgl. BELLONI, *G.* **50** II, 196. Granatrote Blättchen. Verliert bei 100° 6 Mol H_2O. Das im Komplex befindliche Wasser wird erst bei längerem Erhitzen über 120° abgegeben, dabei wird auch Ammoniak frei. Löst überschüssiges Eisen(III)-hydroxyd. — $\{Fe[C_6H_4O_7(FeO)(NH_4)_2]_2(H_2O)_2\}_3C_6H_5O_7 + 15\ H_2O$. (B., *G.* **50** II, 200).

$H_6[Fe_2(C_6H_4O_7)_3]$. *B.* s. S. 369. Gelbbraune Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (BELLONI, *G.* **50** II, 209). — $(NH_4)H_5[Fe_2(C_6H_4O_7)_3]$. Sehr hygroskopische gelbliche Blättchen (B., *G.* **50** II, 211). — $(NH_4)_2H_4[Fe_2(C_6H_4O_7)_3]$. Gelbgrüne hygroskopische Blättchen (B., *G.* **50** II, 211). — $(NH_4)_3H_3[Fe_2(C_6H_4O_7)_3]$. Grüne hygroskopische Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (B., *G.* **50** II, 210). — $Na_3H_3[Fe_2(C_6H_4O_7)_3]$. Grüne Blättchen (B., *G.* **50** II, 208). — Kaliumeisen(III)-citrat. Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 494; *C.* **1928** II, 2626. — Magnesiumeisen(III)-citrat. Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 494; *C.* **1928** II, 2626.

Kobaltcitrate (H 565; E I 196). Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil A [Berlin 1932], S. 361, 405, 427; Teil B [Berlin 1930], S. 42, 204. — $Co(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$. Dichte des wasserfreien Salzes: 1,851 (CLARK, BUCKNER, *Am. Soc.* **44**, 236). — $Co(C_6H_7O_7)_2 + 4NH_3$. Zur Konstitution vgl. CL., B. Rosafarbene Krystalle. D: 1,686. — $[Co(NH_3)_5(C_6H_5O_7)] + 2H_2O$. *B.* Man erwärmt Carbonatopentamminkobalt(III)-nitrat $[Co(NH_3)_5(CO_3)](NO_3) + H_2O$ mit verd. Salpetersäure bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung, neutralisiert die Lösung mit 2 n-Natronlauge und erwärmt mit 1 Mol Natriumcitrat auf 45° (DUFF, *Soc.* **123**, 564, 569). Blaßrote Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser nicht verlieren. Schwer löslich in warmem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D. — $\{[Co(NH_3)_5]_3(C_6H_5O_7)\}(C_6H_7O_7)_6$. *B.* Beim Erwärmen von Carbonatopentamminkobalt(III)-nitrat mit Citronensäure in Wasser auf 50° (DUFF, *Soc.* **123**, 571). Blaßrote Krystalle. Schwer löslich in warmem Wasser mit saurer Reaktion. Löst sich in Natriumdicarbonat-Lösung, kann aber daraus durch Säuren nicht gefällt werden. Läßt sich mit 0,1 n- oder 0,2 n-Bariumhydroxyd-Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein titrieren.

Funktionelle Derivate der Citronensäure.

β-Acetoxy-tricarballylsäure, Acetylcitronensäure $C_8H_{10}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CO_2H)(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 566). Zur Verseifungsgeschwindigkeit vgl. ZAWIDZKI, *Roczniki Chem.* **5**, 511; *C.* **1926** II, 2869.

Citronensäure-α.α'-dimethylester $C_8H_{12}O_7 = HO_2C \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 567). *B.* Beim Erhitzen von Methylencitronensäuredimethylester $(CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2)_2C\!\left\langle\begin{matrix} CO \cdot O \\ O\text{—}CH_2 \end{matrix}\right.$ (Syst. Nr. 2897) mit 1n-Natronlauge bis zum beginnenden Sieden (NAU, BROWN, BAILEY, *Am. Soc.* **47**, 2602). — Liefert mit Paraformaldehyd im Rohr bei 160° Methylencitronensäuredimethylester.

Citronensäuretrimethylester, Trimethylcitrat $C_9H_{14}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 567). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Heft 9, S. 9; *C.* **1927** I, 1325. Diffusion durch Gelatinemembranen: C., *Protopl.* **3** [1928], 216; *C.* **1928** I, 1157; durch pflanzliche Epidermiszellen: C., B. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: C., B.; C.

Citronensäuretriäthylester, Triäthylcitrat $C_{12}H_{20}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 568; E I 197). Technische Darstellung: S. P. SCHOTZ, Synthetic organic compounds [London 1925], S. 84. — Erstarrt beim Abkühlen mit flüssiger Luft glasig (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 392; *C.* **1923** III, 1137). Kp_{150}: 235,5 ± 0,5° (T.). Verteilung zwischen

Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Heft 9, S. 9; *C.* **1927** I, 1325. Diffusion durch pflanzliche Epidermiszellen: C., B. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: C., B. — Liefert bei der Einw. von Natriumcyanessigester in siedendem Alkohol neben wenig 1-Cyan-butan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetraäthylester ein Produkt, das beim Behandeln mit Schwefelsäure Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.2) gibt (INGOLD, *Soc.* **119**, 343, 353). — Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 202, 231, 232.

Citronensäuretributylester, Tributylcitrat $C_{18}H_{32}O_7 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot O_2C \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3)_2$. Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 202, 231, 232.

Citronensäuretriisoamylester, Triisoamylcitrat $C_{21}H_{38}O_7 = C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. Verwendung als Weichmacher: TH. H. DURRANS, Solvents, 4. Aufl. [London 1938], S. 202, 231.

Citronensäuretrihydrazid $C_6H_{14}O_4N_6 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ (E I 198). Krystalle mit 1 H_2O (TURNER, HARTMANN, *Am. Soc.* **47**, 2046). F: 100—103° (NELSON, *Am. Soc.* **51**, 2809), 103—104° (T., H.), 107—108° (FRANZEN, SCHMITT, *B.* **58**, 226). Verliert das Krystallwasser im Vakuum bei 70° (T., H.). Schmilzt wasserfrei nach NELSON (*Am. Soc.* **46**, 2338) bei ca. 145° und nach TURNER, HARTMANN bei 149—150°.

2. 3-Oxy-butan-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_7H_{10}O_7 = CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

3-Oxy-butan-tricarbonsäure-(1.2.3)-äthylester-(2)-amid-(3) $C_9H_{15}O_6N = CH_3 \cdot C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Oxy-α-[1-carbäthoxy-cyclopropyl]-propionitril (Syst. Nr. 1132) mit konz. Schwefelsäure erst unter Wasserkühlung, dann bei 40° (KÜSTER, *H.* **172**, 235). — Nadeln. F: 127°. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol. Titration mit 0,01 n-Natronlauge und Phenolphthalein: K. — $AgC_9H_{14}O_6N$. Beständig unter Lichtabschluß. Schwer löslich in Wasser.

3. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{12}O_7$.

1. *4-Oxy-pentan-tricarbonsäure-(1.3.4)* $C_8H_{12}O_7 = CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

4-Oxy-pentan-tricarbonsäure-(1.3.4)-diäthylester-(1.3)-amid-(4) $C_{12}H_{21}O_6N = CH_3 \cdot C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester mit Kaliumcyanid und konz. Salzsäure in Äther und nachfolgenden Verseifen des entstandenen Nitrils mit 70%iger Schwefelsäure bei 20° (KÜSTER, *H.* **172**, 239). — Krystalle (aus Chloroform oder Wasser). F: 101°. — Gibt beim Verseifen mit 40%iger Natronlauge wenig Hämatinsäure, Ammoniak und andere Produkte.

2. *3-Oxy-3-methyl-butan-tricarbonsäure-(1.1.2)* $C_8H_{12}O_7 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Oxy-3-methyl-butan-tricarbonsäure-(1.1.2)-dinitril-(1.2) (?) $C_8H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$(?). *B.* Neben anderen Produkten bei 1-stdg. Kochen von [3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (Syst. Nr. **3369**) mit 2 Mol 5%iger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1321). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 234—235° (Zers.).

4. 3-Oxy-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.4), β-Oxy-α.α-dimethyl-β'-carboxy-adipinsäure $C_9H_{14}O_7 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

3-Oxy-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{15}H_{26}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Oxo-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester mit Natriumamalgam und verd. Alkohol (ROBERTS, *Am. Soc.* **48**, 1977). — Gibt bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,69) und rotem Phosphor das entsprechende γ-Lacton, bei der Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,93) und rotem Phosphor erst in der Kälte, dann bei Siedehitze α.α-Dimethyl-β'-carboxy-adipinsäure (E II **2**, 690).

5. 5-Oxy-2-methyl-hexan-tricarbonsäure-(2.3.5), α'-Oxy-α.α.α'-trimethyl-β-carboxy-adipinsäure $C_{10}H_{16}O_7 = CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α-[5-Oxo-3-methyl-cyclopenten-(3)-yl]-isobutter-

säure (Oxofencholensäure; Syst. Nr. 1285) mit verdünnter alkalischer Permanganat-Lösung (BREDT, PINTEN, *J. pr.* [2] **119**, 86, 100). — Bildet beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein γ- oder δ-Lacton. [HOMANN]

6. **2-Oxy-n-heptadecan-tricarbonsäure-(1.2.3), α-n-Tetradecyl-citronensäure, Norcaperatsäure** $C_{20}H_{36}O_7 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ASANO, OHTA, *B.* **66** [1933], 1020; **67** [1934], 1842. — *B.* Aus Caperatsäure (s. u.) beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 428, 430). — Wasserhaltige Blättchen (aus verd. Essigsäure), die bei 110° wasserfrei werden (H.). Schmilzt wasserfrei bei 138° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig (H.).

Monomethylester, Caperatsäure $C_{21}H_{38}O_7 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot C_3H_4O(CO_2H)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. ASANO, OHTA, *B.* **66** [1933], 1020. — *V.* In den Flechten Parmelia caperata (L.) Ach. (HESSE, *B.* **30**, 365; *J. pr.* [2] **57**, 423; **70**, 490; **92**, 439), Cetraria glauca (L.) Ach. (Platysma glaucum Nyl.) (ZOPF, *A.* **306**, 312; H., *J. pr.* [2] **83**, 73) und Mycoblastus sanguinareus (L.) Fr. (Z., *A.* **306**, 306). — *Darst.* Durch Extraktion der Flechten mit Äther (H., *J. pr.* [2] **57**, 423; Z., *A.* **306**, 305). — Farblose Krystalle (aus Äther, Alkohol, Benzol oder Eisessig). F: 132° (H., *J. pr.* [2] **57**, 428), 131° bis 132° (Z.). Dreht in Chloroform-Lösung nach links (As., O., *B.* **66**, 1021; As., AZUMI, *B.* **68** [1935], 996). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Petroläther (H., *J. pr.* [2] **57**, 428; Z.). Die Lösungen in Alkalilaugen, Alkalicarbonaten, Alkalidicarbonaten und Ammoniak schäumen beim Erwärmen (H., *J. pr.* [2] **57**, 428). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure Norcaperatsäure (H., *J. pr.* [2] **57**, 428). Bei 4-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° entsteht Caperatid (farblose Blättchen; F: 47°; leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Kaliumcarbonat-Lösung; regeneriert beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat-Lösung Caperatsäure) (H., *J. pr.* [2] **57**, 429). — $Ag_2C_{21}H_{36}O_7$. Amorph. F: gegen 100° (H., *J. pr.* [2] **57**, 429). — $BaC_{21}H_{36}O_7$ (bei 130°). Amorph. Unlöslich in Wasser (H., *J. pr.* [2] **57**, 429).

7. **2-Oxy-nonadecan-tricarbonsäure-(1.2.3), α-n-Hexadecyl-citronensäure, α-Cetyl-citronensäure, Agaricinsäure**[1] $C_{22}H_{40}O_7 = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. THOMS, VOGELSANG, *A.* **357** [1907], 145; ASANO, OHTA, *B.* **67** [1934], 1843; vgl. a. PASSERINI, BANTI, *Atti III. Congr. naz. Chim. pura appl.* **1929**, 343; *C.* **1931** I, 1432; FRÖSCHL, HARLASS, *M.* **59** [1932], 294. — *V.* Im Lärchenschwamm (Polyporus officinalis Fr.) (JAHNS, *Ar.* **221**, 260; vgl. SCHOONBROODT, *J.* **1864**, 613; FLEURY, *Z.* **1870**, 352; MASING, *J.* **1875**, 861; vgl. a. A. TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie, 1. Aufl., 3. Bd., 2. Abtlg. [Leipzig 1925], S. 852). — *Darst.* Durch Extraktion des Pilzes mit 90%igem Alkohol auf dem Wasserbad (JA., *Ar.* **221**, 262; vgl. a. KÖRNER, *Pharm. Ztg.* **1896**, 638; *P. C. H.* **38**, 84). — Blättchen mit $1^1/_2$ H_2O (aus verdünntem und absol. Alkohol) (JA.; KÖ.; SIEDLER, WINZHEIMER, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **12**, 72; *C.* **1902** I, 823; TH., V., *A.* **357**, 155). Zum Vorkommen in einer krystallinisch-flüssigen Phase vgl. GAUBERT, *C. r.* **168**, 277. F: 141,5—142° (KÖ.). $[\alpha]_D^{15}$: —9,8° (berechnet aus der Drehung der etwa 10%igen wäßrigen Lösung des Trinatriumsalzes), $[\alpha]_D^{19}$: —8,8° (berechnet aus der Drehung der etwa 10%igen wäßrigen Lösung des Trikaliumsalzes) (TH., V., *A.* **357**, 168). Löst sich bei 15° in 75 Tln. absol. Alkohol und in 180 Tln. 90%igem Alkohol (KÖ.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, so gut wie unlöslich in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser nach vorherigem Aufquellen (JA.; KÖ.; TH., V.). Die Lösungen in verd. Alkalilaugen, Ammoniak und kohlensauren Alkalien sind klar und schäumen beim Schütteln (S., W.). — Gibt bei 6-stdg. Erhitzen auf 140° eine amorphe Verbindung $C_{22}H_{36}O_5$ (vielleicht $\underset{\displaystyle OC\cdot O\cdot CO}{CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot C{=\!\!=}C\cdot CH_2\cdot CO_2H}$), beim Erhitzen auf 155—160° Methyl-n-hexadecylmaleinsäureanhydrid (Syst. Nr. 2476) (TH., V.). Liefert beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (TH., V.) oder durch Einw. von Kalium- oder Natriumdichromat in Eisessig bei 70—80° (RIEDEL, *C.* **1909** I, 1403) Methyl-n-heptadecyl-keton. Bei 9-stgd. Erhitzen mit 10%iger alkoh. Kalilauge auf 150° bis 160° entstehen Stearinsäure und Essigsäure (THOMS, VOGELSANG, *A.* **357**, 161). Über Phenetidin-Derivate der Agaricinsäure vgl. SIEDLER, WINZHEIMER, *C.* **1902** I, 823; RIE.,

[1]) Die von SCHOONBROODT, *J.* **1864**, 613 als Agaricin bezeichnete Substanz war ein undefiniertes Harzgemisch, das dem Fruchtkörper des Lärchenschwamms durch Erschöpfen mit hochprozentigem Alkohol entzogen wurde (BRIEGER in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, 4. Bd., 1. Hälfte [Wien 1933], S. 814; vgl. THOMS, VOGELSANG, *A.* **357**, 145, 146).

D. R. P. 130073; 134981; *C.* **1902** I, 1082; II, 1022; *Frdl.* **6**, 1123, 1124. — Ist geruch- und geschmacklos (JAHNS). Dient zur Unterdrückung überreichlicher Schweiß-Sekretion, z. B. der nächtlichen Schweiße der Phthisiker; über die physiologische und pharmakologische Wirkung vgl. ferner R. MAGNUS in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 2. Bd., 2. Hälfte [Berlin 1924], S. 1674, 1699; H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abtlg., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin und Leipzig 1930], S. 996. — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 10. Zusammenstellung von Reaktionen für den Nachweis von Agaricinsäure (allein und in Gegenwart anderer Säuren): ROJAHN, STRUFFMANN, *Ar.* **1927**, 295. Mikrochemischer Nachweis: TUNMANN, *C.* **1909** I, 1491; **1914** I, 1016; TUNMANN-ROSENTHALER, Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl. [Berlin 1931], S. 239.

Salze. Die neutralen Alkalisalze sind in Wasser leicht, aber nicht klar löslich; die Lösungen reagieren schwach alkalisch und werden erst auf Zusatz von überschüssigem Alkali klar (SIEDLER, WINZHEIMER, *C.* **1902** I, 823). Über Doppelsalze mit Wismut vgl. S., W.; J. D. RIEDEL, D.R.P. 138713; *C.* **1903** I, 546; *Frdl.* **7**, 716. — $Na_3C_{22}H_{37}O_7$ (bei 120°). Krystallinische Masse (JAHNS, *Ar.* **221**, 266). Ist in wäßr. Lösung linksdrehend (THOMS, VOGELSANG, *A.* **357**, 168). — $K_3C_{22}H_{37}O_7$ (bei 120°). Amorphe, wasserhaltige Flocken (JA.). Ist in wäßr. Lösung linksdrehend (TH., V.). — $Ag_3C_{22}H_{37}O_7$ (bei 100°). Krystallin (JA.; TH., V., *A.* **357**, 156). — $Ba_3(C_{22}H_{37}O_7)_2$. Amorph; unlöslich in Wasser (JA.).

Agaricinsäuretrimethylester $C_{25}H_{46}O_7 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (THOMS, VOGELSANG, *A.* **357**, 156). — *B.* Beim Kochen von Agaricinsäure mit Methanol und Salzsäure (TH., V.) oder Schwefelsäure (SIEDLER, WINZHEIMER, *C.* **1902** I, 823). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63—64° (TH., V.), 62—62,5° (S., W.). — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit 10%iger alkoh. Kalilauge Essigsäure und Stearinsäure neben Agaricinsäure (TH., V., *A.* **357**, 161).

Agaricinsäuretriäthylester $C_{28}H_{52}O_7 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (THOMS, VOGELSANG, *A.* **357**, 157). — *B.* Beim Kochen von Agaricinsäure mit Alkohol und Salzsäure (TH., V.) oder Schwefelsäure (SIEDLER, WINZHEIMER, *C.* **1902** I, 823). — Nadeln. F: 36—37° (S., W.; TH., V.). — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge Essigsäure und Stearinsäure neben Agaricinsäure. [BEHRLE]

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **Oxyäthylentricarbonsäure** $C_5H_4O_7 = HO_2C \cdot C(OH):C(CO_2H)_2$ ist desmotrop mit 2-Oxo-äthan-tricarbonsäure, Oxalmalonsäure.

α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure $C_6H_4O_3N_2 = HO_2C \cdot C(O \cdot CH_3):C(CN)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Methyl- oder Äthylester beim Aufbewahren an feuchter Luft (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 166, 172). — Unlöslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. — Zersetzt sich beim Erhitzen. — Silbersalz. Hell rötlichbraun.

α-Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure $C_7H_6O_3N_2 = HO_2C \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(CN)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Methyl- oder Äthylester beim Aufbewahren an feuchter Luft (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 165, 172). Aus α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäureäthylester (S. 508) beim Aufbewahren mit Wasser und Alkohol (SCH., F., *A.* **462**, 167). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung, mit Silbernitrat einen gelbbraunen flockigen Niederschlag. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-methylester $C_7H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot CH_3):C(CN)_2$. *B.* Aus α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-methylester beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther oder beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 164, 165, 171). — Wird beim Abkühlen unter 0° fest; zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol; unlöslich in Benzin und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak in absol. Äther α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-amid. Gibt beim Aufbewahren an feuchter Luft α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure.

α-Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-methylester $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(CN)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-methylesters beim Erwärmen mit Äthyljodid in Äther (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 164, 171). — Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Benzin und Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Aufbewahren an feuchter Luft entsteht α-Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure.

α-**Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-äthylester** $C_8H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot CH_3)$: $C(CN)_2$. *B.* Aus α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-äthylester beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther oder beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 164, 165, 171). — Wird beim Abkühlen unter 0° fest. Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Benzin und Wasser. — Liefert beim Aufbewahren an feuchter Luft α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen.

α-**Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-äthylester** $C_9H_{10}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(O \cdot C_2H_5)$: $C(CN)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-äthylesters beim Erwärmen mit Äthyljodid in Äther (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 164, 171). — Nadeln. Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Benzin und Wasser. — Liefert beim Aufbewahren an feuchter Luft α-Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure.

α-**Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-amid** $C_6H_5O_3N_3 = H_2N \cdot O_2C \cdot C(O \cdot CH_3):C(CN)_2$. *B.* Aus α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-methylester in Äther bei Einw. von 5%igem alkoholischem Ammoniak unter Ausschluß von Wasser (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 167, 173). — Krystalle (aus Wasser, Äther oder Chloroform). F: 140° (Zers.?). — Die äther. Lösung gibt beim Schütteln mit konzentriertem-wäßrig-alkoholischem Ammoniak das Ammoniumsalz des α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-amids (S. 509).

α-**Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-amid** $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot O_2C \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(CN)_2$. *B.* Aus α-Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-äthylester in Äther beim Behandeln mit 5%igem alkoholischem Ammoniak (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 167, 173). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 141° (Zers.?). — Die äther. Lösung liefert beim Schütteln mit konzentriertem wäßrig-alkoholischem Ammoniak das Ammoniumsalz des α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-amids.

2. **4-Oxy-hepten-(3)-tricarbonsäure-(1.3.7)** $C_{10}H_{14}O_7 = HO_2C \cdot [CH_2]_3 \cdot C(OH)$: $C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

4-Oxy-1.3.7-tricyan-hepten-(3) $C_{10}H_{11}ON_3 = NC \cdot [CH_2]_3 \cdot C(OH):C(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ ist desmotrop mit 4-Oxo-1.3.7-tricyan-heptan, S. 511.

6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_8$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{14}O_8$.

1. ***1.2.3.4.5.6-Hexaoxy-hexan-carbonsäuren-(1), Hexaoxy-önanthsäuren*** $C_7H_{14}O_8 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_5 \cdot CO_2H$.

a) ***d-Gluco-d-heptonsäure, d-Gluco-α-heptonsäure, d-Gluco-d-gulo-heptonsäure***[1] $C_7H_{14}O_8 = HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)H - C(OH)H - C(H)OH - C(OH)H - C(OH)H \cdot CO_2H$ (H 572; E I 199).

$$HO \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CO_2H$$

Zur Darstellung aus Glucose vgl. BOUGAULT, PERRIER, *C. r.* **170**, 1186; *Bl.* [4] **27**, 684. — $[\alpha]_D^{20}$: —8,7° (Anfangswert) → —42,4° (Endwert; Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 2) (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **60**, 178). Geschwindigkeit der Lactonbildung in 0,25 m-wäßriger Lösung bei 25°, auch in Gegenwart von 1 Mol Chlorwasserstoff: L., SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 33, 41, 43. — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 998. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +3,98° (verd. Natronlauge; c = 2) (L., M.).

Hexaacetyl-d-gluco-d-heptonsäure-amid, Hexaacetyl-d-gluco-α-heptonsäure-amid $C_{19}H_{27}O_{13}N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_5 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Gluco-α-heptonsäure-amid (E I **3**, 199) beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (ZEMPLÉN, KISS, *B.* **60**, 169). — Prismen (aus Alkohol). F: 163°. $[\alpha]_D^{20}$: +17,4° (Chloroform; p = 3). Leicht löslich in kaltem Chloroform, heißem Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, sehr schwer in Äther, noch schwerer in Petroläther und Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 70—75° Hexaacetyl-d-gluco-α-heptonsäurenitril.

[1]) Zur Nomenklatur dieser und der folgenden Säuren vgl. HUDSON, *Am. Soc.* **60** [1938], 1537.

Hexaacetyl-d-gluco-d-heptonsäure-nitril, Hexaacetyl-d-gluco-α-heptonsäure-nitril $C_{19}H_{25}O_{12}N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_5\cdot CN$. *B.* Aus Hexaacetyl-d-gluco-α-heptonsäure-amid beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 70—75° (ZEMPLÉN, KISS, *B.* **60**, 169). Aus d-Gluco-α-heptose durch Überführung in das Oxim und nachfolgende Acetylierung (Z., K.). — Prismen (aus Methanol oder Alkohol). F: 112,5—113,5°. $[\alpha]_D^{18}$: +24,6° (Chloroform; p = 2,5). Leicht löslich in kaltem Chloroform, heißem Methanol, Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, sehr schwer in Äther, noch schwerer in Petroläther und Wasser. — Gibt in Chloroform beim Schütteln mit Natriummethylat-Lösung unter Kühlung und nachfolgenden Zersetzen mit Wasser d-Glucose.

4-Methyl-d-gluco-d-heptonsäure, 4-Methyl-d-gluco-α-heptonsäure $C_8H_{16}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot[CH(OH)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton (Syst. Nr. 2569) erhält man aus 3-Methyl-glucose beim Behandeln mit Blausäure und wenig Ammoniak bei Zimmertemperatur (LEVENE, MEYER, *J. biol. Chem.* **60**, 177). — $[\alpha]_D^{20}$: —14,9° (Anfangswert) → +3,0° (Endwert; Lösung des Natriumsalzes in verd. Salzsäure; c = 2). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in 0,25 m-wäßriger Lösung bei 25°, auch in Gegenwart von 1 Mol Salzsäure: L., SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 33, 41, 43. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +7,2° (verd. Natronlauge; c = 2) (L., M.).

b) ***d-Gluco-l-heptonsäure, d-Gluco-β-heptonsäure, d-Gluco-d-ido-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CO_2H$ (H 573; E I 199).
Zur Darstellung nach E. FISCHER (*A.* **270** [1892], 83) vgl. KILIANI, *B.* **58**, 2353. — Brucinsalz $C_7H_{14}O_8 + C_{23}H_{26}O_4N_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus 85%igem Alkohol). Gibt das Krystallwasser bei 100° ab.

c) ***d-Gulo-d-heptonsäure, d-Gulo-α-heptonsäure, d-Gulo-l-gala-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. MALTBY, *Soc.* **123**, 1408. — *B.* Entsteht im Gemisch mit d-Gulo-β-heptonsäure aus d-Gulose in Wasser beim Behandeln mit Blausäure in Gegenwart von etwas Ammoniak (LA FORGE, *J. biol. Chem.* **41**, 252). Die Trennung von d-Gulo-β-heptonsäure erfolgt über das Bariumsalz. — Sirup. — Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad und nachfolgenden Behandeln mit 2,5%igem Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung d-Gulo-α-heptose (Syst. Nr. 4756 B). — $Ba(C_7H_{13}O_8)_2$. Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich.

d) ***d-Gulo-l-heptonsäure, d-Gulo-β-heptonsäure, d-Gulo-l-tala-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei d-Gulo-α-heptonsäure. — Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad und nachfolgenden Behandeln mit 2,5%igem Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung d-Gulo-β-heptose (Syst. Nr. 4756 B) (LA FORGE, *J. biol. Chem.* **41**, 255).

e) ***d-Manno-d-heptonsäure, d-Manno-α-heptonsäure, d-Manno-d-gala-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}\cdot CO_2H$ (H 573; E I 199).
— Ammoniumsalz. Körnige Masse. F: 154° (unkorr.); $[\alpha]_D^{20}$: +31,3° (Anfangsdrehung) → +7,2° (Enddrehung nach 24 Stdn.; Wasser; c = 0,7) (MIKŠIĆ, *Věstnik čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 9; *C.* **1928** I. 2705).

d-Manno-d-heptonsäureamid, d-Manno-α-heptonsäureamid $C_7H_{15}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 200). *B.* Aus d-Manno-d-heptonsäurenitril in Wasser durch kurzes Aufkochen oder durch 5—6-stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur (MIKŠIĆ, *Věstnik čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 8; *C.* **1928** I, 2705). — Krystallpulver. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 188—189°, bei raschem Erhitzen bei 200°. Schwer löslich in Wasser und in Pyridin + Acetanhydrid sowie anderen organischen Lösungsmitteln.

d-Manno-d-heptonsäurenitril, d-Manno-α-heptonsäurenitril $C_7H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_5\cdot CN$. *B.* Aus d-Mannose beim Aufbewahren mit Blausäure in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Ammoniak in der Kälte im Licht (MIKŠIĆ, *Věstnik čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 7; *C.* **1928** I, 2704). — Nadeln. F: 121—122° (unkorr.).

Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Pyridin + Acetanhydrid, schwer in Chloroform, Aceton, Essigester und Pyridin. $[\alpha]_D^{20}$: +31,4° (Anfangswert); die Drehung sinkt allmählich fast auf Null ab und steigt dann wieder bis auf $[\alpha]_D^{20}$: +23,1° (Endwert; Wasser; c = 1). — Geht bei kurzem Aufkochen der wäßr. Lösung oder beim 5—6-stdg. Aufbewahren der Lösung bei Zimmertemperatur in d-Manno-α-heptonsäureamid über.

Hexaacetyl-d-manno-d-heptonsäurenitril, Hexaacetyl-d-manno-α-heptonsäurenitril $C_{19}H_{25}O_{12}N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_5\cdot CN$. *B.* Aus d-Manno-α-heptonsäurenitril durch Einw. von Acetanhydrid und Pyridin zuerst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur (Mikšić, *Věstník čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 17; *C.* **1928 I**, 2705). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 124,5—125° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzin, Aceton, Äther und heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +31,5° (Chloroform; c = 0,8).

f) ***d-Gala-d-heptonsäure, d-Gala-α-heptonsäure, d-Gala-l-manno-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)-C(OH)(H)-C(OH)(H)-C(H)(OH)-C(H)(OH)\cdot CO_2H$ (H 574; E I 200).

Zur Darstellung aus d-Galaktose und Blausäure vgl. Kiliani, *B.* **54**, 457 Anm. Über die Abtrennung aus dem Gemisch mit d-Gala-β-heptonsäure nach E. Fischer (*A.* **288**, 141) vgl. K., *B.* **55**, 98. — Das Lacton liefert bei 40-stdg. Einw. von ca. 2 Mol Salpetersäure (D: 1,35) bei 14—22° das γ-Lacton der l-Manno-l-hepturonsäure (Syst. Nr. 4756 B) (K., *B.* **55**, 86). — Bariumsalz. Ist in 10 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur nicht völlig löslich (K., *B.* **55**, 96).

Heptaacetyl-d-gala-d-heptonsäureamid, Heptaacetyl-d-gala-α-heptonsäureamid $C_{21}H_{29}O_{14}N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot [CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_5\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus d-Gala-α-heptonsäureamid durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (Mikšić, *Věstník čes. Spol. Nauk* **1926**, Nr. 16, S. 16; *C.* **1928 I**, 2705). — Krystalle. F: 125,5—126° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: +21,8° (Anfangsdrehung) → +23,9° (nach 24 Stdn.; Chloroform; c = 1,6).

g) ***d-Gala-l-heptonsäure, d-Gala-β-heptonsäure, d-Gala-l-gluco-heptonsäure*** $C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)-C(OH)(H)-C(OH)(H)-C(H)(OH)-C(OH)(H)\cdot CO_2H$ (H 575). Zur Abtrennung aus dem Gemisch mit d-Gala-α-heptonsäure nach E. Fischer (*A.* **288** [1895], 141) vgl. Kiliani, *B.* **55**, 97. — F: 145°. — Läßt sich durch Eindampfen mit sehr verd. Salzsäure sowie durch 3½-stdg. Kochen mit 0,1 n-Salzsäure und anschließendes Eindampfen der Lösung, zuletzt im Vakuum nicht in ein Lacton überführen (K., *B.* **55**, 501). — Bariumsalz. Nadeln (aus viel Wasser durch Alkohol). Ist in 10 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur nicht völlig löslich (K., *B.* **55**, 96).

2. 1.2.3.4.5.6-Hexaoxy-hexan-carbonsäure-(2), d-Fructoheptonsäure

$C_7H_{14}O_8 = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)-C(H)(OH)-C(OH)(H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 575; E I 200) Zur Darstellung aus d-Fructose und Blausäure vgl. Kiliani, *B.* **61**, 1164. — Brucinsalz $C_7H_{14}O_8 + C_{23}H_{26}O_4N_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 162°.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

1. 1.2.3.4-Tetraoxy-butan-dicarbonsäuren-(1.4), Tetraoxyadipinsäuren

$C_6H_{10}O_8 = HO_2C\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO_2H$.

a) ***Alloschleimsäure*** $C_6H_{10}O_8 = HO_2C\cdot C(H)(OH)-C(H)(OH)-C(H)(OH)-C(H)(OH)\cdot CO_2H$ (H 576). *B.* Entsteht nach der Vorschrift von E. Fischer (*B.* **24** [1891], 2137) aus Schleimsäure nur in Gegenwart von metallischem Kupfer oder von Kupfersalz, bildet sich in geringer Menge auch in Gegenwart von feinverteiltem Nickel (Hac, Hodina, *Bl.* [4] **37**, 1243). Butler, Cretcher (*Am. Soc.* **51**, 2168) erhielten Alloschleimsäure aus Schleimsäure beim Kochen mit Pyridin

im Glasgefäß und nachfolgenden längeren Erwärmen auf dem Wasserbad in verschlossener Flasche. Bildet sich ferner aus Schleimsäure beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Autoklaven auf 135—140° (S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *Helv.* **12**, 1182). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von gewöhnlichem Inosit mit Permanganat in verd. Natriumcarbonat-Lösung unterhalb 1° (Po., Po., *Helv.* **12**, 1178; *C. r.* **188**, 1297). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 167—168° (B., C.), 172—173° (PATTERSON, FULTON, *Soc.* **1927**, 51), 176° (Po., Po.) unter Zersetzung. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $5{,}01\times10^{-4}$, der 2. Stufe k_2: $6{,}92\times10^{-5}$ (bestimmt durch elektrometrische Titration) (LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **63**, 356, 363). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in verdünnter wäßriger Lösung bei 40°: LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 39, 44. Liefert mit Borax keine Komplexsalze (HAC, HODINA). — $CaC_6H_8O_8+4H_2O$. Krystalle. Gibt bei 110—115° 3 Mol H_2O ab, ein weiteres $^1/_2$ Mol erst bei 130° (Po., Po.). — Strychninsalz $C_6H_{10}O_8+2C_{21}H_{22}O_2N_2$. Nadeln (aus Wasser). Wird bei 189° braun und zersetzt sich bei 269° (PA., F.). $[\alpha]^{17,5}_{546,1}$: +7,1° (Benzylalkohol; c = 3,5) (PA., F.). — Brucinsalz $C_6H_{10}O_8+2C_{23}H_{26}O_4N_2$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich nach vorangehendem Erweichen bei 170° (PA., F.). $[\alpha]^{17}_{546,1}$: —1,1° (Benzylalkohol; c = 5) (PA., F.).

Alloschleimsäurediäthylester $C_{10}H_{18}O_8=C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Alloschleimsäure beim gelinden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Behandeln mit Alkohol oder besser beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (BUTLER, CRETCHER, *Am. Soc.* **51**, 2169). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137—138°.

Alloschleimsäuremonoamid $C_6H_{11}O_7N=HO_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Alloschleimsäure mit Wasser und Behandeln des (nicht näher beschriebenen) Lactons mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Kühlung (BUTLER, CRETCHER, *Am. Soc.* **51**, 2169). — Krystalle (aus Wasser). F: 175—175,5°.

Alloschleimsäurediamid $C_6H_{12}O_6N_2=H_2N\cdot OC\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf Alloschleimsäurediäthylester bei Zimmertemperatur (BUTLER, CRETCHER, *Am. Soc.* **51**, 2169). — Verfärbt sich bei 185° und schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

b) ***d-Altroschleimsäure, d-Taloschleimsäure*** $C_6H_{10}O_8$ =

```
        H    H    H    OH
HO2C·C————C————C————C·CO2H
        OH   OH   OH   H
```

(H 577; E I 201). *B.* Beim Eindampfen von d-Altrose mit Salpetersäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (KUNZ, HUDSON, *Am. Soc.* **48**, 2439). — F: 158°. $[\alpha]^{20}_D$: +29,2° (Anfangswert) → +19° (nach 3 Tagen).

c) ***Zuckersäuren, Glucozuckersäuren*** $C_6H_{10}O_8$, Formel I und II.

```
         H    H    OH   H                       OH   OH   H    OH
I.  HO2C·C————C————C————C·CO2H      II.  HO2C·C————C————C————C·CO2H.
         OH   OH   H    OH                      H    H    OH   H
```

α) ***d-Zuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel I) (H 577; E I 201). *B.* Das Calciumsalz entsteht bei der Einw. von Aspergillus niger auf das Calciumsalz der Gluconsäure (WALKER, SUBRAMANIAM, CHALLENGER, *Soc.* **1927**, 3047). Aus Glucose bei der Einw. von Aspergillus niger (W., S., CH., *Soc.* **1927**, 3047; *Nature* **119**, 674; *C.* **1927** II, 841) oder der Nektarhefen Anthomyces Reukaufii oder Amphiernia rubra (GRÜSS, *Jb. wiss. Bot.* **66** [1927], 155, 171). Aus verschiedenen Aldobionsäuren beim Kochen mit Bromwasserstoff und Brom (HEIDELBERGER, GOEBEL, *J. biol. Chem.* **74**, 614; BUTLER, CRETCHER, *Am. Soc.* **51**, 1523) oder beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,15) (H., KENDALL, *J. biol. Chem.* **84**, 649). Beim Erhitzen von Konjakmannan mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (OHTSUKI, *Acta phytoch.* **4**, 13; *C.* **1928** II, 1105). — Zur *Darstellung* aus Stärke (s. H **3**, 577) vgl. KILIANI, *B.* **56**, 2023; **58**, 2345. Die krystallisierte freie Säure erhält man, indem man die aus dem Silbersalz und Salzsäure hergestellte wäßrige Lösung unter Eiskühlung mit einem Gemisch aus Alkohol und Isobutylalkohol behandelt und nach einigen Stunden unter 12 mm Druck bei 41—44° Badtemperatur eindampft (REHORST, *B.* **61**, 166).

Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126° (REHORST, *B.* **61**, 166). $[\alpha]^{19}_D$: +6,9° (Anfangswert) → +20,9° (Gleichgewichtswert nach 21 Tagen; Wasser; c = 2,5) (R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $5{,}75\times10^{-4}$, der 2. Stufe k_2: $7{,}58\times10^{-5}$ (bestimmt durch elektrometrische Titration) (LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **63**, 356, 362).

Geschwindigkeit der Lactonbildung in verdünnter wäßriger Lösung bei 40°: LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 39, 44. Gibt bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platin-Anode in verd. Schwefelsäure d-Weinsäure (Diamalt A. G., D. R. P. 389624; *C.* **1924** I, 1712; *Frdl.* **14**, 298). Liefert beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffperoxyd bei 40—50° d-Weinsäure (Diamalt A. G., D. R. P. 415685; *C.* **1925** II, 1799; *Frdl.* **15**, 147). Das Kalium-

salz der d-Zuckersäure gibt bei der Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge in Gegenwart von Eisen(III)-acetat und Eisen(II)-sulfat bei etwa 50° und nachfolgendem Erwärmen der Lösung mit Phenylhydrazin und Essigsäure auf 90—100° das Phenylhydrazinsalz des d-Xyluronsäure-phenylosazons (Syst. Nr. 4752 A), und andere Produkte (BERGMANN, *B.* **54**, 1379). Über das Verhalten bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Calciumcarbonat vgl. BERNHAUER, NISTLER, *Bio. Z.* **205**, 234, 239. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung entsteht neben d-Weinsäure und Traubensäure (s. H **3**, 578) auch Oxalsäure (BEHREND, GREINERT, *A.* **429**, 158). Nach KILIANI (*B.* **56**, 2361) erhält man bei 5-stdg. Aufbewahren von d-Zuckersäure in wäßr. Hydrazinhydrat-Lösung bei Zimmertemperatur keine Krystalle. d-Zuckersäure gibt beim Destillieren mit Isoamylamin in wäßr. Lösung im Vakuum unter 70 mm Druck N-Isoamyl-pyrrol, N-Isoamyl-pyrrol-α-carbonsäure und deren Isoamylamid; reagiert analog mit Butylamin (REICHSTEIN, *Helv.* **10**, 389).

Reduktion von Methylenblau durch Zuckersäure in Gegenwart von ruhendem Bact. coli: QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 650. d-Zuckersäure liefert bei der anaeroben Vergärung durch Bact. coli commune und Bact. lactis aerogenes bei 37° in Gegenwart von Calciumcarbonat Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und andere Verbindungen (KAY, *Biochem. J.* **20**, 323, 325). Bei der Einw. von Aspergillus niger auf Zuckersäure bei Gegenwart von Calciumcarbonat erhält man Oxalsäure (BUTKEWITSCH, *Bio. Z.* **142**, 205); bei der Einw. auf das saure oder neutrale Kaliumsalz der Zuckersäure in saurer Lösung entsteht Kaliumcitrat (CHALLENGER, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1927**, 208, 3049). Vergärung von zuckersaurem Kalium durch Aspergillus fumaricus: SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 144. Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 999. Nährwert von Zuckersäure für Ratten im Vergleich zu anderen Substanzen: ARIYAMA, TAKAHASI *Bio. Z.* **216**, 273.

Zuckersäure gibt mit alkoh. Carbazol-Lösung und konz. Schwefelsäure eine rote Färbung; wird zunächst mit konz. Schwefelsäure erhitzt, nach dem Abkühlen etwas Wasser und alkoh. Carbazol-Lösung hinzugefügt und wieder erhitzt, so tritt eine lila Färbung auf (DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 79). Mikrochemischer Nachweis als saures Kaliumsalz, Caesiumsalz oder Thalliumsalz: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 355.

H 578, Z. 16 v. o. statt „B. **19**, *1861" lies „B.* **29**, *1861".*

$KC_6H_9O_8$. Zur Krystallisation vgl. KILIANI, *B.* **56**, 2022. Verfärbt sich beim Erhitzen im Capillarrohr bei etwa 175° und schmilzt bei 190° unter Zersetzung (KI., *B.* **58**, 2344 Anm. 3). Löslich in 80 Tln. Wasser bei 15° (KI., *B.* **56**, 2022), unlöslich in siedendem 65%igem Alkohol (WALKER, SUBRAMANIAM, CHALLENGER, *Soc.* **1927**, 3050). — $CuC_6H_8O_8 + 4^1/_2H_2O$. Hellblaue Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (KI., *B.* **55**, 2820 Anm. 1). — $CaC_6H_8O_8$. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in überschüssiger Calciumchlorid-Lösung (W., S., CH., *Soc.* **1927**, 3049). — $CaC_6H_8O_8 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Gibt bei 100° $2H_2O$ ab (KI., *B.* **54**, 462 Anm.), im Vakuum bei Zimmertemperatur $4H_2O$ (KAY, *Biochem. J.* **20**, 323). In 100 cm^3 gesättigter Lösung sind bei 0° 0,030 g, bei 17° 0,043 g, bei 37,5° 0,086 g, bei 100° 0,448 g $CaC_6H_8O_8 + 4H_2O$ enthalten (KAY).

2-Methyl-d-zuckersäure $C_7H_{12}O_8 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von 50%iger Salpetersäure auf 2-Methyl-d-glucose bei Zimmertemperatur (LEVENE, MEYER, RAYMOND, *J. biol. Chem.* **91**, 502). — $CaC_7H_{10}O_8$ (aus verd. Alkohol).

2.3-Dimethyl-d-zuckersäure $C_8H_{14}O_8 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_2\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bleisalz entsteht beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von 2.3-Dimethyl-d-zuckersäure-diäthylester mit überschüssigem Bleihydroxyd auf dem Wasserbad (IRVINE, HIRST, *Soc.* **121**, 1223). — $PbC_8H_{12}O_8$. Krystallines Pulver. Unlöslich in absol. Alkohol.

Tetramethyl-d-zuckersäure $C_{10}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus Tetramethyl-d-zuckersäure-dimethylester beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad auf ca. 85° (KARRER, PEYER, *Helv.* **5**, 580). — Silbersalz. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_{10}H_{16}O_8$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

x.x-Dimethyl-d-zuckersäure-dimethylester $C_{10}H_{18}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_4H_4(OH)_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht durch Erhitzen von x.x-Dimethyl-d-glucose aus Glykogen mit Salpetersäure (D: 1,2) erst auf 80°, dann auf 64—65° und 6-stdg. Kochen der nicht isolierten Dimethylzuckersäure mit 2%iger methylalkoholischer Salzsäure (MACBETH, MACKAY, *Soc.* **125**, 1517). — $Kp_{0,2}$: etwa 125°. n_D: 1,4630.

Tetramethyl-d-zuckersäure-dimethylester $C_{12}H_{22}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Kaliumsalz der Zuckersäure durch Methylieren zunächst mit Dimethylsulfat und Natronlauge bei 85°, dann mit Methyljodid und Silberoxyd auf dem Wasserbad (KARRER, PEYER, *Helv.* **5**, 577). Durch Oxydation von 2.3.4.5-Tetramethyl-d-gluconsäure mit Salpetersäure (D: 1,2) und Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure

(HAWORTH, LOACH, LONG, *Soc.* **1927**, 3154). — Prismen (aus Äther). F: 77—78° (H., L., L.). $Kp_{0,09}$: 116—119° (Bad-Temp.) (H., L., L.), Kp_1: ca. 150° (K., P.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform (K., P.) und Äther (K., P.; H., L., L.). Zwei Präparate zeigten $[\alpha]_D^{18}$: + 8,9° und + 10,3° (Wasser) (K., P.).

2.3-Dimethyl-d-zuckersäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH(OH)]_2 \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer 8%igen Lösung von 2.3.6-Trimethyl-d-glucose in Salpetersäure (D: 1,2) zunächst auf 80°, dann auf 60—64° und nachfolgenden Behandeln mit Alkohol (IRVINE, HIRST, *Soc.* **121**, 1222). — Gelber Sirup. n_D: 1,4610. $[\alpha]_D$: + 61,7° (absol. Alkohol; c = 1).

d-Zuckersäure-monoamid $C_6H_{11}O_7N = HO_2C \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von d-Zuckersäurelacton (Syst. Nr. 2626) mit starkem wäßrigem Ammoniak zuletzt bei 0° und Versetzen der stark eingedampften Lösung mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BERGMANN, *B.* **54**, 1380). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 135° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol und anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{19}$: + 22,5° (Wasser; c = 10).

d-Zuckersäure-diamid $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N \cdot OC \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 579; E I 201). *B.* Man löst saures, zuckersaures Kalium in warmer 1n-Schwefelsäure und behandelt die als braunen Sirup isolierte freie Zuckersäure bei 20° mit starkem, wäßrigem Ammoniak (BERGMANN, *B.* **54**, 2653). Durch Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf Diacetylzuckersäure-dilacton (Syst. Nr. 2842) (BE., *B.* **54**, 2654). — Zersetzt sich beim raschen Erhitzen bei ca. 170° unter Braunfärbung (BE.). Dichte von Lösungen in Wasser bei 25°: BURROWS, *J. Pr. Soc. N. S. Wales* **53** [1919], 76. — Beim Erhitzen mit Alkalien entweicht Ammoniak (BE.). Liefert beim Schütteln mit etwas mehr als 2 Mol Brom und Kalilauge unter Kühlung und Aufbewahren des Reaktionsgemisches mit Phenylhydrazin l-Weinsäuredialdehyd-bis-phenylhydrazon und andere Produkte (BE.).

Tetramethyl-d-zuckersäure-diamid $C_{10}H_{20}O_6N_2 = H_2N \cdot OC \cdot [CH(O \cdot CH_3)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer konzentrierten, mit Kältemischung gekühlten wäßrigen Lösung von Tetramethyl-d-zuckersäure-dimethylester mit Ammoniak und längeren Aufbewahren der Reaktionsmischung im Eisschrank (KARRER, PEYER, *Helv.* **5**, 579). — Platten (aus Wasser). F: 237° (K., P.), 237—239° (HAWORTH, LOACH, LONG, *Soc.* **1927**, 3154). $[\alpha]_D^{18}$: + 12,2° (Wasser; p = 1,6) (K., P.).

β) ***l-Zuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel II, S. 377) (H 580). — $KC_6H_9O_8$. Zur Krystallisationsfähigkeit aus Wasser vgl. KILIANI, *B.* **58**, 2352. — $CaC_6H_8O_8$. Über die Krystallisation vgl. K.

γ) ***dl-Zuckersäure*** (Formel I u. II, S. 377) (H 580). *B.* Bei der Oxydation von Inosit mit Permanganat in verd. Natriumcarbonat-Lösung unterhalb 1°, neben anderen Produkten (S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *Helv.* **12**, 1180). — Verhalten im Kaninchenorganismus: FÄRBER, NORD, *Bio. Z.* **112**, 321.

d) ***Mannozuckersäuren*** $C_6H_{10}O_8$, Formel III und IV.

```
          H    H    OH   OH                    OH   OH   H    H
III. HO2C·C————C————C————C·CO2H     IV. HO2C·C————C————C————C·CO2H .
          OH   OH   H    H                     H    H    OH   OH
```

α) ***d-Mannozuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel III (H 580). *B.* Aus dem Bariumsalz der d-Mannuronsäure (Syst. Nr. 4753 H) bei der Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumbenzoat bei Zimmertemperatur (NELSON, CRETCHER, *Am. Soc.* **51**, 1920; vgl. dazu BIRD, HAAS, *Biochem. J.* **25** [1931], 408). — Über die optische Drehung in Lösungen vom p_H 2,47—4,74 bei 25° vgl. LEVENE, BASS, *J. biol. Chem.* **74**, 728 Anm. 3, 733. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $7,94 \times 10^{-4}$ (?), der 2. Stufe k_2: $7,94 \times 10^{-5}$ (durch elektrometrische Titration bestimmt) (LE., SIMMS, *J. biol. Chem.* **63**, 356, 359). — Geschwindigkeit der Lactonbildung in verdünnter wäßriger Lösung bei 40°: LE., SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 39, 44.

β) ***l-Mannozuckersäure*** (Konfiguration entsprechend Formel IV) (H 580). *B.* Die von KILIANI (*B.* **20** [1887], 341) beschriebene Darstellung von l-Mannozuckersäure aus l-Mannonsäurelacton durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,20) bei 50° innerhalb 24 Stdn. ist der von KILIANI (B. **54**, 465) beschriebenen Methode [10-tägiges Aufbewahren mit Salpetersäure (D: 1,39) bei Zimmertemperatur] vorzuziehen (KILIANI, *B.* **61**, 1163). Über die Bildung des Kalium-, Calcium-, Zink- und Cadmiumsalzes aus dem Dilacton oder dem Diamid vgl. K., *B.* **59**, 1474.

l-Mannozuckersäurediamid $C_6H_{12}O_6N_2 = H_2N \cdot OC \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 581). Zur Darstellung aus l-Mannozuckersäure-dilacton (Syst. Nr. 2842) vgl. KILIANI, *B.* **59**, 1473.

γ) ***dl-Mannozuckersäure*** (Formel III und IV, S. 379) (H 581). Verhalten im Kaninchenorganismus: FÄRBER, NORD, *Bio. Z.* **112**, 323.

```
                                   H   OH  OH  H
e) Schleimsäure C6H10O8 = HO2C·C———C———C———C·CO2H (H 581; E I 201).
                                   OH  H   H   OH
```

B. Zur Bildung aus d-Galaktose und Salpetersäure vgl. a. KILIANI, *B.* **54**, 461; WHITTIER, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 745; *C.* **1925** II, 17. Aus d-Galakturonsäure beim Behandeln mit Bromwasser bei Zimmertemperatur (EHRLICH, v. SOMMERFELD, *Bio. Z.* **168**, 322; E., SCHUBERT, *Bio. Z.* **169**, 57). Beim Erhitzen von Pektinsäure mit Salpetersäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad oder mit Bromwasserstoffsäure und Brom im Rohr auf 100° (E., SCH., *B.* **62**, 1993). — Frisch dargestellte, getrocknete Schleimsäure schmilzt bei 108°, bei längerem Aufbewahren steigt der Schmelzpunkt auf 213—217°; wird die Schleimsäure auf 130° erhitzt, so liegt der Schmelzpunkt bei 225°, fällt aber allmählich etwas (HAC, HODINA, *Bl.* [4] **37**, 1244). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $6,46 \times 10^{-4}$ (bestimmt durch elektrometrische Titration) (LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **63**, 356, 362); der 2. Stufe k_2 bei 15°: $6,4 \times 10^{-5}$ (colorimetrisch ermittelt) (I. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl. [Berlin 1923], S. 166), bei 25°: $1,03 \times 10^{-4}$ (durch elektrometrische Titration bestimmt) (LE., S.).

Geschwindigkeit der Lactonbildung in verdünnter wäßriger Lösung bei 40°: LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **65**, 39, 44; vgl. a. KHOTINSKY, EPIFANOWA, *Bl.* [4] **37**, 550. Wird bei 80-stdg. Erwärmen mit Brom in 5%iger Salzsäure auf 75° zu ca. 40% zersetzt (EHRLICH, SCHUBERT, *B.* **62**, 2000). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 0°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 30. In Gegenwart von Vanadiumpentoxyd wird Schleimsäure durch 40—70%ige Salpetersäure je nach der Konzentration mehr oder weniger zu Oxalsäure und Kohlendioxyd oxydiert (WHITTIER, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 745; *C.* **1925** II, 17). Über die Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung zu Traubensäure vgl. BEHREND, GREINERT, *A.* **429**, 156. Liefert mit Borax keine Komplexsalze (HAC, HODINA, *Bl.* [4] **37**, 1242). Über die Einw. von Phosphorpentachlorid vgl. noch FARMER, *Soc.* **123**, 2544. Wird von alkal. Kaliumquecksilberjodid-Lösung bei 100° nur wenig angegriffen (FLEURY, MARQUE, *C. r.* **188**, 1687). Schleimsäure liefert beim Erhitzen mit Resorcin in Gegenwart von Zinkchlorid im Chlorwasserstoffstrom auf 140—200° „Resorcin-pyromucein" (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2812) (SEN, SIRCAR, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 165; *C.* **1925** I, 1994).

HC—CH, C·O·CH, C, HO, O, :O

Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 999. Giftwirkung auf Ratten: ARIYAMA, TAKAHASI, *Bio. Z.* **216**, 274. Das Natriumsalz verursacht beim Kaninchen bei subcutaner Injektion (ROSE, DIMMITT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 66; *C.* **1925** II, 669) oder bei oraler Verabreichung (ROSE, JACKSON, *J. Labor. clin. Med.* **11**, 824; *C.* **1926** II, 913) Nierenschädigungen. Das Natriumsalz hat Antitoxin-Wirkung gegenüber Tetanusgift (VINCENT, *C. r.* **186**, 1177).

Gibt mit Phosphormolybdänsäure eine braungrüne, mit Molybdänsäure eine blaubraune Färbung (MALAPRADE, *A. ch.* [10] **11**, 215). Eine 0,4%ige Lösung des Calciumsalzes gibt beim Erwärmen mit Indol und konz. Schwefelsäure eine gelbbraune Färbung (DISCHE, POPPER, *Bio. Z.* **175**, 387). Bestimmung durch Oxydation mit Permanganat bei Siedehitze und Rücktitration von Permanganat mit Oxalsäure: WHITTIER, *Am. Soc.* **45**, 1392. Bestimmung neben Oxalsäure durch Titration mit Permanganat: WH.

$Na_2C_6H_8O_8$. Krystallpulver. Löslich in heißem Wasser (KILIANI, *B.* **58**, 2351; vgl. KHOTINSKY, EPIFANOWA, *Bl.* [4] **37**, 553). — Calciumsalz. Krystalle (KI., *B.* **58**, 2351). — $AlC_6H_7O_8$. Amorph. Leicht löslich in Wasser (GOLDMAN, *Bio. Z.* **133**, 466). — $(NH_4)_2AlC_6H_5O_8$. Krystalle (aus Wasser). F: 231° (Zers.) (G., *Bio. Z.* **133**, 467). — $Na_2AlC_6H_5O_8$. Krystalle (G., *Bio. Z.* **133**, 468). — Basisches Wismutsalz. Löslich in Alkalien; ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren zersetzt (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 3; *C.* **1927** II, 1729). Wirkung auf Mäusespirochäten: B., Mitarb. — Doppelsalz von schleimsaurem Calcium und d-galaktonsaurem Calcium. Krystalle. Löslich in Wasser (KI.).

Tetraacetylschleimsäure $C_{14}H_{18}O_{12} = HO_2C \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CO_2H$ (H 584). Krystallisiert aus Methanol mit $2CH_4O$. Schmilzt wasserfrei oder wasserhaltig bei lang-

samem Erwärmen bei 258°, bei raschem Erhitzen bei 276° (SIMON, GUILLAUMIN, *C. r.* **179**, 1324). — Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt teilweise, beim Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge vollkommene Verseifung; beim Titrieren in Gegenwart von Methylorange entsteht das neutrale Kaliumsalz der Tetraacetylschleimsäure. Bei der Einw. von Methanol in Gegenwart von wenig Salzsäure erhält man Schleimsäuredimethylester und Methylacetat. — $K_2C_{14}H_{16}O_{12}$. Tafeln mit $8H_2O$. Gibt mit Quecksilber(I)-nitrat einen Niederschlag. — Weitere Salze: S., G.

Schleimsäuredimethylester $C_8H_{14}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 584; E I 202). *B.* Aus Tetraacetylschleimsäure bei der Einw. von Methanol in Gegenwart von wenig Salzsäure (SIMON, GUILLAUMIN, *C. r.* **179**, 1325).

x.x.x-Trimethyl-schleimsäure-dimethylester $C_{11}H_{20}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_4H_5O(O\cdot CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Schleimsäure und Dimethylsulfat in wäßr. Natronlauge (KARRER, PEYER, *Helv.* **5**, 580). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165—166°. Sehr schwer löslich in Äther.

Tetramethyl-schleimsäure-dimethylester $C_{12}H_{22}O_8 = CH_3\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Schleimsäure bei der erschöpfenden Methylierung zuerst mit Dimethylsulfat in wäßr. Natronlauge und dann mit Methyljodid und Silberoxyd (KARRER, PEYER, *Helv.* **5**, 579). — Tafeln. F: 103°. Leicht löslich in Wasser.

Tetraacetylschleimsäuredimethylester $C_{16}H_{22}O_{12} = CH_3\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Schleimsäuredimethylester bei der Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (SIMON, GUILLAUMIN, *C. r.* **179**, 1325). — Prismen. F: 197°. Kp_1: 250°. — Wird durch Alkalilaugen quantitativ verseift.

Tetraacetylschleimsäurediisoamylester $C_{24}H_{38}O_{12} = C_5H_{11}\cdot O_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen des Dichlorids (s. u.) mit Isoamylalkohol in Toluol (KARIYONE, MOROTOMI, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 33; *C.* **1929** I, 2524). — F: 105°.

Tetraacetylschleimsäuredichlorid $C_{14}H_{16}O_{10}Cl_2 = ClOC\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot COCl$ (E I 202). *B.* Zur Bildung nach DIELS, LÖFLUND (*B.* **47** [1914], 2352) und J. MÜLLER (*B.* **47**, 2655) vgl. a. SIMON, GUILLAUMIN, *C. r.* **179**, 1326; KARIYONE, MOROTOMI, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 33; *C.* **1929** I, 2524. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 185° (K., Mo.). Wird nach SIMON, GUILLAUMIN (*C. r.* **179**, 1326) selbst durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit Wasser nicht verseift, nach MÜLLER (*B.* **47**, 2656) aber beim Erwärmen mit Wasser gespalten. Beim Behandeln mit verd. Alkalilaugen findet vollkommene Verseifung statt (S., G.).

Schleimsäuremonoamid $C_6H_{11}O_7N = HO_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$.

a) ***Inaktives Schleimsäuremonoamid*** $C_6H_{11}O_7N = HO_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln des Schleimsäuremonolactons (Syst. Nr. 2626) mit starkem wäßrigem Ammoniak und vorsichtigen Zersetzen des ausgeschiedenen Ammoniumsalzes mit Salzsäure (BERGMANN, *B.* **54**, 1368). — Tafeln (aus Wasser). Färbt sich bei raschem Erhitzen bei 175° braun und zersetzt sich gegen 192° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem, etwas besser in heißem Wasser, sehr schwer in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Läßt sich durch Überführung in das Pentaacetat und Behandeln mit Brucin in die optisch-aktiven Komponenten spalten. Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit Kaliumhypobromit dl-Lyxuronsäure (Syst. Nr. 4750 F), beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung bei 45—55° in Gegenwart von wenig Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-acetat und Essigsäure dl-Lyxuronsäureamid (isoliert als Tetraacetylderivat). — Ammoniumsalz. Nadeln. — Natriumsalz. Nadeln. — Calciumsalz. Nadeln. — Bariumsalz. Nadeln.

Pentaacetylderivat $C_{16}H_{21}O_{12}N = HO_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem inaktiven Schleimsäuremonoamid bei der Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbade (BERGMANN, *B.* **54**, 1369). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Gibt bei 100° und 12 mm Druck das Krystallwasser ab. Die krystallwasserhaltige Verbindung zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 197° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Läßt sich durch Brucin in die optischen Antipoden spalten.

b) ***Aktives Schleimsäuremonoamid*** $C_6H_{11}O_7N = HO_2C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Pentaacetat des inakt. Schleimsäuremonoamids bei der Spaltung durch Brucin und nachfolgenden 15-stdg. Einw. von 25%igem wäßrigem Ammoniak (BERGMANN, *B.* **54**, 1370). — Pulver (aus Wasser). $[\alpha]_D^{17}$: +23,6° (verd. Ammoniak; p = 2,5). — Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Kaliumhypobromit-Lösung bei 10° erhält man rechtsdrehende Lyxuronsäure (isoliert als N-Benzyl-N-phenyl-hydrazon), bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-acetat und Essigsäure bei 45—55° linksdrehendes Lyxuronsäureamid (isoliert als N-Benzyl-N-phenyl-hydrazon).

Pentaacetylderivat $C_{16}H_{21}O_{12}N = HO_2C\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Brucinsalz $C_{16}H_{21}O_{12}N + C_{23}H_{26}O_4N_2 + 2H_2O$. Prismen

(aus verd. Methanol). $[\alpha]_D^{20}$ (bezogen auf die wasserfreie Substanz): —29,8° bis —30,0° (Wasser; c = 2,5) (BERGMANN, *B.* **54**, 1370).

Tetramethylschleimsäurediamid $C_{10}H_{20}O_6N_2 = H_2N\cdot OC\cdot[CH(O\cdot CH_3)]_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer konzentrierten, mit Kältemischung gekühlten wäßrigen Lösung von Tetramethylschleimsäuredimethylester mit Ammoniak und längeren Aufbewahren der Reaktionsmischung im Eisschrank (KARRER, PEYER, *Helv.* **5**, 580). — Tafeln. F: 276°.

Tetraacetylschleimsäurediamid $C_{14}H_{20}O_{10}N_2 = H_2N\cdot OC\cdot[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)]_4\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 202). *B.* Aus Tetraacetylschleimsäuredimethylester und Ammoniak (SIMON, GUILLAUMIN, *C. r.* **179**, 1326).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

α.α'-Dioxy-β-methyl-β-carboxymethyl-glutarsäure $C_8H_{12}O_8 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bildung des Dilactons s. bei diesem (Syst. Nr. 2896). Das Silbersalz entsteht aus dem Ammoniumsalz des Dilactons

$$\begin{array}{l} OC\cdot O\cdot CH\cdot CO\cdot O \\ H_2C\text{——}C(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$$

(Syst. Nr. 2896) (BEESLEY, THORPE, *Soc.* **117**, 612). — $Ag_3C_8H_9O_8$. Krystalliner Niederschlag.

7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_9$.

d-Gluco-α.α-octonsäure $C_8H_{16}O_9 = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\cdot CO_2H$ (H 588; E I 203).

H 588, Z. 8 v. o. statt „Kaliumcyanid" lies „wasserfreier Blausäure".

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_9$.

1.2.3.4.5-Pentaoxy-pentan-dicarbonsäuren-(1.5), Pentaoxy-pimelinsäuren $C_7H_{12}O_9 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_5\cdot CO_2H$.

a) ***d-Gluco-α-pentaoxypimelinsäure*** $C_7H_{12}O_9 = HO_2C\cdot C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\cdot CO_2H$ (H 589). *B.* Zur Darstellung aus dem Lacton der d-Gluco-α-heptonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure vgl. KILIANI, *B.* **55**, 2818; **58**, 2354. — Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen wurde weder ein krystallisiertes Hydrazon noch ein Semicarbazon erhalten (K., *B.* **58**, 2357, 2361). — $CaC_7H_{10}O_9 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder 0,1 n-Salzsäure + Natriumacetat). Versprüht lebhaft beim Erhitzen auf dem Platinblech (K., *B.* **58**, 2354). — Chininsalz $C_7H_{12}O_9 + 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4H_2O$. Nadeln (K., *B.* **55**, 2819). — Brucinsalz $C_7H_{12}O_9 + 2C_{23}H_{26}O_4N_2 + 6H_2O$. Säulen (aus verd. Alkohol) (K., *B.* **55**, 2819).

b) ***d-Manno-β-pentaoxypimelinsäure*** $C_7H_{12}O_9 = HO_2C\cdot C(H)(OH)\text{—}C(H)(OH)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(OH)(H)\text{—}C(OH)(H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Manno-β-heptit bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 50°: (LA FORGE, *J. biol. Chem.* **42**, 368). — $CaC_7H_{10}O_9$. Krystalle.

c) ***d-Gala-α-pentaoxypimelinsäure***, l-Manno-pentaoxypimelinsäure

```
          H   OH  OH  H   H
C7H12O9 = HO2C·C———C———C———C———C·CO2H
          OH  H   H   OH  OH
```

$C_7H_{12}O_9$ (H 589; E I 204). *B.* Zur Bildung aus l-Manno-hepturonsäurelacton (Syst. Nr. 4756 B) durch Bromwasser nach KILIANI (*B.* **22** [1889], 523) vgl. K., *B.* **55**, 87. Die Bildung aus l-Manno-hepturonsäurelacton erfolgt in besserer Ausbeute bei 2-tägiger Einw. von 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) bei 50—60° (K.). — Zur Bildung des Calciumsalzes, Bariumsalzes und Cadmiumsalzes vgl. K., *B.* **55**, 95.

d) ***d-Gala-β-pentaoxypimelinsäure*** $C_7H_{12}O_9$ =

```
     H   OH  OH  H   OH
HO2C·C———C———C———C———C·CO2H
     OH  H   H   OH  H
```

(H 590). *B.* Zur Darstellung aus d-Gala-β-heptonsäure (S. 376) durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,35) vgl. KILIANI, *B.* **55**, 502.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_9$.

1. Dioxycitronensäure $C_6H_8O_9 = HO_2C\cdot[CH(OH)]_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, s. S. 355.

2. Äthan-α.α.α-triglykolsäure $C_8H_{12}O_9 = CH_3\cdot C[CH(OH)\cdot CO_2H]_3$. *B.* Das Trilacton (Formel I; Syst. Nr. 2961) entsteht beim Kochen von Äthan-α.α.α-tris-bromessigsäure-triäthylester (E II **2**, 688) mit Pyridin und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit verd.

```
     OC—O—CH———CO              CH3·C————————C·CO2H
I.   HC————C·CH3  |       II.      |  \  /  |
     O—CO—CH———O               HO2C·C————————C·CO2H
```

Salzsäure oder beim Erhitzen der Verbindung $C_8H_8O_6$ (Formel II; Syst. Nr. 1007) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 220° (BEESLEY, THORPE, *Soc.* **117**, 618). — $Ag_3C_8H_9O_9$. Amorpher Niederschlag.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_9$.

1. 1-Oxy-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2), α-Oxy-α.α'-dicarboxy-bernsteinsäure $C_6H_6O_9 = (HO_2C)_2CH\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

1-Oxy-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester $C_{10}H_{14}O_9 = (CH_3\cdot O_2C)_2CH\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäuredimethylester und Oxomalonsäure-dimethylester bei Gegenwart von Piperidin (CORSON, HAZEN, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 916). — Krystalle (aus Methanol, Alkohol, Äther oder Benzol). F: 87,5—88,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Methanol, Äther, Benzol und Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester.

1-Oxy-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester $C_{14}H_{22}O_9 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester und Oxomalonsäure-diäthylester bei Gegenwart von Piperidin (CORSON, HAZEN, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 917). — Nicht rein erhalten. Gelbe viscose Flüssigkeit, die bei der Vakuumdestillation in Malonester und Oxomalonester zerfällt. — Liefert bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester.

2. 3-Oxy-3-methyl-butan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) $C_9H_{12}O_9 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Oxy-3-methyl-1.2-dicyan-butan-dicarbonsäure-(1.2), γ-Oxy-γ.γ-dimethyl-α.β-dicyan-brenzweinsäure $C_9H_{10}O_5N_2 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C(CN)(CO_2H)\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1/2-stdg. Kochen von [3.3-Dimethyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (Syst. Nr. 3369) mit 3 Mol 10%iger wäßriger Kalilauge (BIRCH, GOUGH, KON, *Soc.* **119**, 1323). — Tafeln (aus Wasser). F: 195—196°. Sehr schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser. — Liefert beim Destillieren mit 50%iger Schwefelsäure Bernsteinsäure.

3. **3-Oxy-3-äthyl-pentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)** $C_{11}H_{16}O_9 = (CH_3 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Oxy-3-äthyl-1.2-dicyan-pentan-dicarbonsäure-(1.2), γ-Oxy-γ.γ-diäthyl-α.β-dicyan-brenzweinsäure $C_{11}H_{14}O_5N_2 = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen von [3.3-Diäthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (Syst. Nr. 3369) mit 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1827). — Prismen (aus Wasser). F: 194—195° (Zers.).

4. **3-Oxy-3-methyl-nonan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)** $C_{14}H_{22}O_9 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Oxy-3-methyl-1.2-dicyan-nonan-dicarbonsäure-(1.2), γ-Oxy-γ-methyl-γ-n-hexyl-α.β-dicyan-brenzweinsäure $C_{14}H_{20}O_5N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [3-Methyl-3-n-hexyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (Syst. Nr. 3369) beim Kochen mit 3 Mol wäßriger 10%iger Kalilauge (BIRCH, THORPE, *Soc.* **121**, 1830). — Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 183° (Zers.).

8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_{10}$.

1.2.3.4.5.6-Hexaoxy-hexan-dicarbonsäure-(1.6), α.β.γ.α'.β'.γ'-Hexaoxy-korksäure, Galaoctanhexoldisäure $C_8H_{14}O_{10}$ =

```
        H    H    OH   OH   H    H
HO2C·C——C——C——C——C——C·CO2H.
        OH   OH   H    H    OH   OH
```

B. Das Dikaliumsalz entsteht bei mehrstündigem Kochen von α-Galaoctanhexoldisäure-monoamid (s. u.) mit 0,5n-Kalilauge (KILIANI, *B.* **55**, 494). Die freie Säure erhält man durch Schütteln des Calciumsalzes mit ⅔ der berechneten Menge 0,1n-Oxalsäure und Eindunsten des Filtrats über Schwefelsäure (K.). — Tafeln. Zersetzt sich zwischen 190° und 200° ohne zu schmelzen. Löslich in etwa 70 Tln. heißem Wasser. — Bei 5 Min. langem Kochen in verd. Salzsäure entsteht das Dilacton (Syst. Nr. 2843). Bei längerem Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht eine amorphe, ungesättigte Säure. — $K_2C_8H_{12}O_{10} + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Gibt bei 100° das Krystallwasser nicht ab, zersetzt sich oberhalb 100°. Löslich in 10 Tln. heißem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $CaC_8H_{12}O_{10} + 7H_2O$. Körner. Gibt bei 105° das Krystallwasser ab. — Bariumsalz. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $ZnC_8H_{12}O_{10} + 2H_2O$. Gibt bei 110° das Krystallwasser ab. — $CdC_8H_{12}O_{10} + 5H_2O$. Körner. — Bleisalz. Flockiger Niederschlag. Enthält kein Krystallwasser. — Chininsalz $C_8H_{14}O_{10} + 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2O$. Nadeln. F: 201°. — Brucinsalz $C_8H_{14}O_{10} + 2C_{23}H_{26}O_4N_2 + 9H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 170—171° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

α-Galaoctanhexoldisäure-monoamid $C_8H_{15}O_9N = HO_2C \cdot [CH(OH)]_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 2-tägiger Einw. von Blausäure und Ammoniak auf das Lacton der l-Mannoheptursäure (Syst. Nr. 4356 B) in Wasser (KILIANI, *B.* **55**, 493). — $NH_4C_8H_{14}O_9N$. Krystalle. F: 192° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. Wird durch siedendes Wasser unter Ammoniak-Entwicklung zersetzt.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_{10}$.

1. **1.2.3.4-Tetraoxy-butan-tricarbonsäure-(1.1.4), α.β.α'.β'-Tetraoxy-α-carboxy-adipinsäure** $C_7H_{10}O_{10} = HO_2C \cdot [CH(OH)]_3 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (H 591). *B.* Zur Bildung aus d-Fructo-heptonsäure vgl. noch KILIANI, *B.* **61**, 1165. — $K_3C_7H_7O_{10} + 4H_2O$ (lufttrocken). Krystalle. Verliert bei 100° 2 Mol Wasser. — $Ca_3(C_7H_7O_{10})_2 + 6H_2O$. Über die Krystallisation vgl. K. — $Cu_3(C_7H_7O_{10})_2 + 2H_2O$. Bläuliche Körnchen und Tafeln.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_{10}$.

2.3-Dioxy-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4), β.β'-Dioxy-α.α'-dicarboxy-adipinsäure $C_8H_{10}O_{10} = (HO_2C)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$.

β.β'-Diäthoxy-α.α'-dicarboxy-adipinsäure $C_{12}H_{18}O_{10} = (HO_2C)_2CH\cdot[CH(O\cdot C_2H_5)]_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von Butadien-(1.3)-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester (E II **2**, 716) mit rauchender Salzsäure (BENARY, SCHINKOPF, *B.* **56**, 360). — Nadeln (aus Essigester). F: 132°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther. Entwickelt beim Erwärmen bei ca. 140° Kohlendioxyd und geht dabei in β.β'-Diäthoxy-adipinsäure über.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

3.6-Dioxy-octadien-(1.7)-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) $C_{12}H_{14}O_{10} = HO_2C\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

4-Brom-3.6-dioxy-octadien-(1.7)-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) $C_{12}H_{13}O_{10}Br = HO_2C\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CBr(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α'.β'-Dibrom-Δ^α-dihydromuconsäure-diäthylester (E II **2**, 656) mit 1,5n- oder besser mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (CHANDRASENA, INGOLD, *Soc.* **121**, 1318). — Krystalle (aus Wasser). F: 239°. Schwer löslich in Essigester.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{10}$.

3.6-Dioxy-octatrien-(1.4.7)-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) $C_{12}H_{12}O_{10} = HO_2C\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α'.β'-Dibrom-Δ^α-dihydromuconsäure-diäthylester (E II **2**, 656) mit 1,5n-, 6n- oder am besten mit 8,5n-methylalkoholischer Kalilauge, neben anderen Produkten (CHANDRASENA, INGOLD, *Soc.* **121**, 1319). — Krystalle (aus Wasser). F: 180—181°. Löslich in Essigester.

[GAEDE]

J. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. **Oxoessigsäure, Glyoxylsäure** $C_2H_2O_3 = OHC\cdot CO_2H$ (H 594; E I 207). *B.* Zur Bildung aus Essigsäure durch Einw. von Wasserstoffperoxyd vgl. HATCHER, HOLDEN, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 411; *C.* **1927** II, 2051. Zur Bildung durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure vgl. BAYER & Co., D.R.P. 347605; *C.* **1922** II, 808; *Frdl.* **14**, 294; MANNICH, BAUROTH, *Ar.* **1924**, 242; MOHRSCHULZ, *Z. El. Ch.* **32**, 438; HA., HO., *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** III, 11; *C.* **1926** I, 2319; AYMARETTO, *G.* **57**, 650. Bei der Elektrolyse von Eisenammoniumoxalat in wäßr. Lösung, neben anderen Produkten (SONTAG, *Z. El. Ch.* **30**, 338). Durch Reduktion von Oxalsäure mit Natriumamalgam in Gegenwart von Zinkamalgam in salzsaurer Lösung bei 5—7° (Mo.), bei 10° (KOEPP & Co., D.R.P. 458436; *C.* **1928** II, 1616; *Frdl.* **16**, 260). Zur Bildung aus Glykolsäure durch Einw. von Wasserstoffperoxyd vgl. HA., HO., *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 407; *C.* **1927** II, 2051; in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat unter verschiedenen Bedingungen vgl. GOLDSCHMIDT, ASKENASY, PIERROS, *B.* **61**, 228. Beim Leiten von Glykolsäureäthylester-Dampf im Gemisch mit Luft durch ein mit Silber- oder Kupfervanadat beschicktes Rohr bei 200—250° und 1,5 bis 2 Atmosphären (C. H. BOEHRINGER & SOHN, D.R.P. 447838; *C.* **1927** II, 1897; *Frdl.* **15**, 382). Bei der Elektrolyse von d-Weinsäure in alkal. Lösung, neben anderen Produkten (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. **9**, S. 52; *C.* **1922** III, 873). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Diureidomalonsäure (FOSSE, *C. r.* **183**, 1115). Aus 5-Oxy-3-methyl-1-carbaminylhydantoin

beim Behandeln mit 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (BILTZ, KRZIKALLA, *A.* **457**, 176). Bei 1—2tägigem Schütteln von α-Methyl-glucosid mit einer Lösung von Bariumhypobromit in Wasser (BERGMANN, WOLFF, *B.* **56**, 1064). Durch Einw. von Aspergillus niger auf Calciumacetat, Malonsäure, glykolsaures Calcium oder Citronensäure in saurer Lösung bei 30° (CHALLENGER, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1927**, 205, 207; W., S., CH., *Soc.* **1927**, 3052, 3053). — Krystalle mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser); F: 70—75° (MANNICH, BAUROTH, *Ar.* **1924**, 242). Wasserfreie monokline Krystalle (aus Wasser); F: 98° (HATCHER, HOLDEN, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** III, 12; *C.* **1926** I, 2319). Zerfließt an der Luft zu einem Sirup (MA., BAU.). — Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in Wasser; die wäßr. Lösung ist blaßgelb (HA., HO.). Adsorption an dem Enzym aus Bact. coli, das Milchsäure als Wasserstoffdonator aktiviert: QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **22**, 692.

Gibt bei der Elektrolyse an glattem Platin oder Eisen in 3n-Alkalilauge Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd, an Bleiperoxyd in 4n-Schwefelsäure Ameisensäure (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16** [1921], Nr. 9, S. 101). Reine Glyoxylsäure reduziert ammoniakalische Silber-Lösung nur langsam (HATCHER, HOLDEN, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** III, 11; *C.* **1926** I, 2319). Liefert bei Einw. von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung bei 60—62° Oxalsäure und Ameisensäure (MAXTED, *Soc.* **1926**, 2182). Wird durch Wasserstoffperoxyd allein (GOLDSCHMIDT, ASKENASY, PIERROS, *B.* **61**, 232; HA., HO., *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** III, 13; *C.* **1926** I, 2320) oder in Gegenwart von Eisen(III)-ammoniumsulfat (G., A., P.) zu Kohlendioxyd und Ameisensäure, in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat fast vollständig zu Oxalsäure oxydiert (G., A., P.); Verlauf dieser Reaktionen unter verschiedenen Bedingungen: G., A., P. Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelpulver erhält man Glykolsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 459602; *C.* **1928** II, 1717; *Frdl.* **16**, 677). Beim Kochen mit Malonsäure in Pyridin in Gegenwart von sehr wenig Piperidin entstehen Fumarsäure und Maleinsäure (DUTT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **1**, 299; *C.* **1925** II, 1852). Liefert bei Einw. von Äthylamin in Wasser oder Alkohol, 1-stdg. Aufbewahren des Produkts und folgender Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidaler Platin-Lösung Äthylglycin (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 205). Liefert mit Dimethyldihydroresorcin Carboxymethylen-bis-dimethyldihydroresorcin $(CH_3)_2C{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH(CO_2H)\cdot C{<}{CO\text{———}CH_2 \atop C(OH)\cdot CH_2}{>}C(CH_3)_2$ („Glyoxylsäuredimedon", Syst. Nr. 1355) (FRICKE, *H.* **116**, 138; VORLÄNDER, *Fr.* **77**, 244, 259). Bei allmählichem Eintragen einer auf —14° abgekühlten Lösung von N-Methyl-o-phenylendiamin in Essigsäure in eine eisgekühlte Lösung von Glyoxylsäure in wenig Wasser erhält man 1-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(2) (USHERWOOD, WHITELEY, *Soc.* **123**, 1072, 1085). Gibt mit Hydrazinhydrat und Xanthydrol in verd. Essigsäure Glyoxylsäuredixanthylhydrazon (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **181**, 287). Liefert beim Erwärmen mit Antipyrin in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad Diantipyrylessigsäure (MANNICH, BAUROTH, *Ar.* **1924**, 243). — Fettbildung aus glyoxylsaurem Natrium durch Hefe in Gegenwart einer ausreichenden Menge Sauerstoff: SMEDLEY, MACLEAN, *Biochem. J.* **20**, 346. Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1000.

Gibt mit 1%iger Pyrogallol-Lösung in reiner konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen eine dunkelblaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Carmin übergeht und bei Zusatz von Schwefelsäure wieder blau wird (FEARON, *Biochem. J.* **14**, 551). Gibt mit Resorcin und konz. Schwefelsäure eine grüne, beim Erhitzen in Blau übergehende Färbung (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 45; *C.* **1922** III, 867), mit Naphthalin + Schwefelsäure beim Erhitzen eine violettblaue Färbung, deren Auftreten durch die Gegenwart von Formaldehyd gestört wird (SI.). Mit Schryvers Reagens (salzsaures Phenylhydrazin + Kaliumferricyanid + konz. Salzsäure) entsteht eine fuchsinrote Färbung, die auch bei sehr starker Verdünnung noch deutlich bemerkbar ist (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **179**, 637). Mit Carbazol und Schwefelsäure erhält man eine blaue Färbung (DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 78). Läßt sich in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Dimethyldihydroresorcin leicht als Glyoxylsäuredimedon (Syst. Nr. 1355) ausfällen (VORLÄNDER, *Fr.* **77**, 244, 259). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 81; s. a. S. 354. Läßt sich mit Phenolphthalein alkalimetrisch und mit Kaliumpermanganat oxydimetrisch titrieren (HA., HO., *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** III, 13; *C.* **1926** I, 2320). Kann als gelbes p-Nitrophenylhydrazinsalz des Glyoxylsäure-p-nitrophenylhydrazons bestimmt werden (SI., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 45; *C.* **1922** III, 867). Gewichtsanalytische Bestimmung von Glyoxylsäure mit Hydrazinhydrat und Xanthydrol: F., H., *C. r.* **181**, 287.

$NaC_2HO_3 + H_2O$ (bei 100°) Krystalle (aus Wasser) (MANNICH, BAUROTH, *Ar.* **1924**, 243). — Silbersalz. Färbt sich am Licht braun bzw. schwarz. 0,007 g lösen sich in 100 cm³ Wasser von 18° (HATCHER, HOLDEN, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **19** III, 13; *C.* **1926** I, 2320). — Calciumsalz. Löslich in 50%igem wäßrigem Alkohol, unlöslich in sehr starkem Alkohol (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 44; *C.* **1922** III, 867). — $Ba(C_2HO_3)_2 + 2H_2O$. 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 0,005 g und bei 68° 0,08 g (HA., HO.).

Phenylhydrazon $C_8H_8O_2N_2$. F: 145° (Zers.) (BILTZ, KRZIKALLA, *A*. **457**, 177). — Methylphenylhydrazon $C_9H_{10}O_2N_2$. F: 170° (unkorr.) (BERGMANN, WOLFF, *B*. **56**, 1065). — Benzylphenylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2$. F: 172° (unkorr.) (BE., W.).

Derivate der Glyoxylsäure.

Dimethoxyessigsäure, Glyoxylsäure-dimethylacetal $C_4H_8O_4 = (CH_3 \cdot O)_2CH \cdot CO_2H$. *B*. Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von 1 Mol dichloressigsaurem Kalium in eine siedende Lösung von 2,5 Atomen Natrium in absol. Methanol unter Einleiten von Wasserstoff und folgenden Kochen des Reaktionsgemisches (HELFERICH, RUSSE, *B*. **56**, 763).

Chloressigsäure-sulfonsäure, Chlorsulfoessigsäure $C_2H_3O_5ClS = HO_3S \cdot CHCl \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form, d-Chlorsulfoessigsäure $C_2H_3O_5ClS = HO_3S \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B*. Durch Spaltung von dl-Chlorsulfoessigsäure mit Hilfe von Strychnin (BACKER, BURGERS, *Soc*. **127**, 236) oder von l-1-Oxy-hydrindamin-(2) (READ, MCMATH, *Soc*. **1926**, 2194). — $[\alpha]_D$: +43,6° (wäßr. Ammoniumsulfat-Lösung; c = 1,4) (R., McM.), +23° (wäßr. Ammoniumsulfat-Lösung; c = 0,87) (B., B.). Rotationsdispersion: B., B. Beim Kochen der wäßr. Ammoniumsulfat-Lösung sinkt $[\alpha]_D$ nach 1/2 Min. auf +35,8°, nach 18 Stdn. auf +30,5° (R., McM.). — $(NH_4)_2C_2HO_5ClS + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 207° (R., McM.). $[\alpha]_D$: +13,8° (Wasser; c = 3,7) (R., McM.), +8,8° (Wasser; c = 1,3) (B., B.). Rotationsdispersion: B., B.; R., McM. Racemisiert sich in Lösung leicht (B., B.). Die Drehung der wäßr. Lösung ändert sich bei 24-stdg. Aufbewahren nicht; der Eindampfrückstand zeigt nach dem Auflösen in Wasser $[\alpha]_D$: +26,6° (Wasser; c = 0,9); beim nochmaligen Eindampfen und folgenden Lösen in Wasser wird keine meßbare optische Aktivität mehr beobachtet (B., McM.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton (R., McM.). — Benzidinsalz. $[\alpha]_{546,1}$: +15,7° (Wasser; c = 0,3) (R., McM.). — l-1-Oxy-hydrindamin-(2)-Salz $2C_9H_{11}ON + C_2H_3O_5ClS$. Prismen (aus Methanol). F: 203° (Zers.). $[\alpha]_D$: —18,0° (Methanol; c = 1), —13,0° (Wasser; c = 1), —19,2° (Eisessig; c = 0,7) (R., McM.). — Brucinsalz. Prismen. F: 196° (Zers.). $[\alpha]_D$: —2° (Methanol; c = 1) (R., McM.).

b) Linksdrehende Form, l-Chlorsulfoessigsäure $C_2H_3O_5ClS = HO_3S \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B*. Durch Spaltung von dl-Chlorsulfoessigsäure mit Hilfe von Cinchonin (BACKER, BURGERS, *Soc*. **127**, 237) oder von l-1-Oxy-hydrindamin-(2) (READ, MCMATH, *Soc*. **1926**, 2197). — $[\alpha]_D$: —23° (wäßr. Ammoniumsulfat-Lösung; c = 0,5) (B., B.). Rotationsdispersion: B., B. — Ammoniumsalz. $[\alpha]_D$: —8,2° (Wasser; c = 0,7) (B., B.), —10,6° (Wasser; c = 3,7) (R., McM.); nach 2 Tagen beträgt $[\alpha]_D$: —8,0°; die optische Aktivität verschwindet beim Eindampfen der wäßr. Lösung. Racemisiert sich leicht in Lösung (B., B.), rascher bei Gegenwart von freiem Ammoniak in der Lösung (R., McM.). Rotationsdispersion: B., B. — l-1-Oxy-hydrindamin-(2)-Salz. $[\alpha]_D$: —24,0° (Methanol; c = 1), —23,5° (Wasser; c = 1) (R., McM.). — Brucinsalz. Prismen. Die Zersetzung beginnt bei 206° und ist bei 235° vollständig, ohne daß die Substanz geschmolzen ist. Schwer löslich in Wasser, Methanol, Eisessig und Chloroform (R., McM.).

c) Inaktive Form, dl-Chlorsulfoessigsäure $C_2H_3O_5ClS = HO_3S \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (H 598; E I 208). *B*. Zur Bildung aus Trichloräthylen vgl. SIMON, CHAVANNE, *C. r*. **176**, 311. Durch Einw. von Schwefeltrioxyd auf Chloressigsäure unter Kühlung und folgendes Erwärmen des Reaktionsprodukts auf 70° (BACKER, BURGERS, *Soc*. **127**, 235). — Hygroskopische Nadeln mit $1H_2O$. F: 83° (B., B.). — Kann mit Hilfe von l-1-Oxyhydrindamin-(2) und Brucin (READ, MCMATH, *Soc*. **1926**, 2195) oder von Strychnin und Cinchonin in die opt.-akt. Komponenten gespalten werden (B., B.). — Das Bariumsalz oder die Säure selbst liefert beim Erhitzen mit Brom in wäßr. Lösung auf 150—160° im Rohr Chlorbrommethansulfonsäure (BACKER, *R*. **45**, 834, 835). — $K_2C_2HO_5ClS + 1,5H_2O$. Rhombisch-bipyramidale Krystalle (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 443; *C*. **1926** I, 51). Röntgenographische Untersuchung: BURGERS, *Pr. roy. Soc*. [A] **114**, 223; *C*. **1927** II, 1123. Optische Eigenschaften: J.; B. — $BaC_2HO_5ClS + H_2O$. 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 1,49 g wasserfreies Salz oder 1,58 g Hydrat (BACKER, *Ph. Ch*. **130**, 182). — Chininsalz $C_2H_3O_5ClS + 2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4H_2O$. Nadeln (BACKER, BURGERS, *Soc*. **127**, 236). — Cinchoninsalz $C_2H_3O_5ClS + 2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2O$. Nadeln (B., B.). — Strychninsalz $C_2H_3O_5ClS + 2C_{21}H_{22}O_2N_2 + 3H_2O$. Nadeln (B., B.).

Bromessigsäure-sulfonsäure, Bromsulfoessigsäure $C_2H_3O_5BrS = HO_3S \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form, d-Bromsulfoessigsäure $C_2H_3O_5BrS = HO_3S \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B*. Durch Spaltung der inaktiven Bromsulfoessigsäure mit Hilfe von Strychnin (BACKER, MOOK, *R*. **47**, 467, 469; *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 87; *C*. **1925** II, 392). — $[M]_D$: +32,5° (wäßr. Ammoniumsulfat-Lösung; c = 1,5). Rotationsdispersion: B., M. Wird bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, bei Gegenwart von Alkali rasch racemisiert. — Ammoniumsalz. $[M]_D$: +15,5° (Wasser; c = 1,9) (B., M.). Rotationsdispersion: B., M. — Bariumsalz. $[M]_D$ (teilweise racemisiert): +9,6° (Wasser; c = 1,8) (B., M.). Rotationsdispersion: B., M.

b) Linksdrehende Form, l-Bromsulfoessigsäure $C_2H_3O_5BrS$ = $HO_3S\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der dl-Bromsulfoessigsäure mit Hilfe von Brucin (Backer, Mook, *R.* 47, 468; *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 87; *C.* 1925 II, 392). — $[M]_D$: —30° (wäßr. Ammoniumsulfat-Lösung; c = 0,8). Rotationsdispersion: B., M. Wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in Gegenwart von Alkali rasch racemisiert. — Ammoniumsalz. $[M]_D$: —16° (Wasser; c = 1) (B., M.). Rotationsdispersion: B., M.

c) Inaktive Form, dl-Bromsulfoessigsäure $C_2H_3O_5BrS$ = $HO_3S\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Bei raschem Erwärmen einer äquimolekularen Mischung von Bromessigsäure und Schwefelsäureanhydrid auf 80°, neben geringen Mengen Brommethandisulfonsäure (Backer, *R.* 44, 1058). Beim Bromieren von Sulfoessigsäure in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad (B.) oder in wäßr. Lösung in Gegenwart von konz. Bromwasserstoffsäure und Jod bei 80° im Rohr (B.). Aus 2-Brom-1-oxy-äthan-sulfonsäure-(2) beim Oxydieren mit Bariumpermanganat (Kohler, *Am.* 21 [1899], 361). — Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 H_2O. F: 119,5° (B.). — Spaltung in die opt.-akt. Komponenten mit Hilfe von Brucin und Strychnin: B., Mook, *R.* 47, 464; *Versl. Akad. Amsterdam* 34, 87; *C.* 1925 II, 392. Liefert beim Erhitzen auf 150° und nachfolgenden Neutralisieren der wäßr. Lösung mit Bariumcarbonat sulfoessigsaures Barium und dibrommethansulfonsaures Barium (B.). Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Kohlendioxyd (B.). Das Bariumsalz liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung das Bariumsalz der Sulfoessigsäure (K.). Ist in wäßr. Lösung bei 100° beständig. Zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr auf 150° teilweise und bei 200° vollständig unter Bildung von Kohlendioxyd und Brommethansulfonsäure (B.). Die wäßr. Lösung des Bariumsalzes zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 200° unter Bildung von Bariumsulfoacetat (B.). Zersetzung der Salze durch Basen: B. Entbromung des bromsulfoessigsauren Kaliums mit Kaliumsulfit: B. Das Bariumsalz liefert beim Erhitzen mit Jod in Gegenwart von Bariumjodid und Bariumcarbonat in wäßr. Lösung auf 210° im Rohr Bromjodmethansulfonsäure, neben geringen Mengen sulfoessigsaurem Barium (Backer, *R.* 45, 836). Gibt mit 2 Mol Schwefeltrioxyd Brommethandisulfonsäure (B.). — $(NH_4)_2C_2HO_5BrS$. Krystalle (B.). — $Na_2C_2HO_5BrS + H_2O$. Krystalle (B.). — $Ag_2C_2HO_5BrS + H_2O$. Krystalle (B.). — $BaC_2HO_5BrS + 1{,}5H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (B.). 100 g der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 3,04 g wasserfreies oder 3,27 g krystallwasserhaltiges Salz (B., *Ph. Ch.* 130, 182). — $BaC_2HO_5BrS + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (Kohler). — $Tl_2C_2HO_5BrS$. Krystalle (B.).

[Aminoformyl-imino]-essigsäure, Carboxymethylen-harnstoff, Dehydrohydantoinsäure, „Glyoxylharnstoff" (Allantursäure, Lantanursäure, Diffluan) $C_3H_4O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot N{:}CH\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der früher (H 25, 475) als Allantursäure, Lantanursäure, Diffluan oder Glyoxylharnstoff bezeichneten Verbindung zu (Biltz, Kobel, *B.* 54, 1811, 1815). — *B.* Durch Erwärmen von Diureidomalonsäure mit Wasser auf 60—80° oder mit konz. Salpetersäure auf 100° (B., K., *B.* 54, 1804). Entsteht wahrscheinlich auch durch Erhitzen von Leukotursäure (S. 392) mit konz. Ammoniak, neben oxalursaurem Ammonium (B., K.). Aus Hydantoin, Brom und Wasser im Rohr bei 100° (B., K., *B.* 54, 1822; vgl. a. Siemonsen, *A.* 333 [1904], 116). Durch Kochen von Allantoin mit 2n-Salzsäure und nachfolgende Einw. von salpetriger Säure (B., K., *B.* 54, 1809). Aus 5-Oxy-hydantoin durch längeres Erhitzen mit Wasser oder durch Erwärmen mit Benzoylchlorid in Pyridin auf 40° (B., K., *B.* 54, 1821, 1822). — Amorphes, hygroskopisches Pulver. Bläht sich bei 120° auf und färbt sich bei 180° braun (B., K.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (B., K.). — Reagiert gegen Lackmus stark sauer und macht aus Natriumcarbonat Kohlendioxyd frei (B., K.). Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure nicht verändert, durch salpetrige Säure langsam angegriffen (B., K.). Beim Kochen mit konz. Salpetersäure und nachfolgenden Eindampfen auf dem Wasserbad entsteht Oxalsäure (B., K.). Macht aus Jodwasserstoffsäure Jod frei (B., K.). Durch Einw. von 2n-Natronlauge, Bariumhydroxyd-Lösung oder Silberoxyd bei Zimmertemperatur entstehen Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff (B., K.). Liefert beim Kochen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Parabansäure (B., K.). Beim Behandeln mit Diazomethan-Lösung erhält man N-Methyl-dehydrohydantoinsäure-methylester (Syst. Nr. 335) (B., K.).

Diureidoessigsäure, Allantoinsäure $C_4H_8O_4N_4$ = $(H_2N\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot CO_2H$ (H 599; E I 208). *V.* In den grünen Schoten von Phaseolus vulgaris (Fosse, *C. r.* 182, 869; 183, 1114; *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 301; *C.* 1928 II, 1890; F., Hieulle, *C. r.* 185, 802). In den Blättern von Acer pseudoplatanus (F., *C. r.* 183, 1114; *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 303; *C.* 1928 II, 1890; F., H., *C. r.* 184, 1597; *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 308; *C.* 1928 II, 1890; F., Bossuyt, *C. r.* 185, 308; *Bl. Soc. Chim. biol.* 10, 315; *C.* 1928 II, 1891). — *B.* Bei der enzymatischen Spaltung von Allantoin durch Brei oder Preßsaft von Leguminosensamen (F., Brunel, *C. r.* 188, 426, 1067; F., Br., de Graeve, *C. r.* 188, 1419; 189, 716); entsteht in analoger Weise aus dem Monokaliumsalz der Harnsäure (F., Br., de G., *C. r.* 189, 213). Zur Bildung im Verlauf des Keimungsprozesses der gelben Lupine (Lupinus luteus) und der Linse (Ervum Lens L.) vgl. Bonnet,

C. r. **189**, 374. — Sintert bei 145°, zersetzt sich von 160° an und schäumt bei 168—178° stark auf (BILTZ, SCHIEMANN, *J. pr.* [2] **113**, 89). — Verhalten gegen Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur: BI., ROBL, *B.* **53**, 1961. Gibt bei Einw. von 2 Mol Xanthydrol Bis-[ω-xanthyl-ureido]-essigsäure (F., *C. r.* **182**, 869). — Nachweis als Quecksilbersalz: FOSSE, HIEULLE, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 310; *C.* **1928** II, 1891; durch Überführung in Bis-[ω-xanthyl-ureido]-essigsäure: F., *C. r.* **182**, 869; *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 303; *C.* **1928** II, 1890. Zur Bestimmung hydrolysiert man Allantoinsäure mit verd. Mineralsäure bei 60° und bestimmt den entstandenen Harnstoff gewichtsanalytisch durch Überführung in N.N'-Dixanthylharnstoff (F., B., *C. r.* **185**, 308). — $2C_4H_8O_4N_4 + HgO$. *B.* Aus Kaliumallantoat und Quecksilbernitrat in verd. Salpetersäure unter Eiskühlung (F., H., *C. r.* **185**, 802).

• **Oximinoessigsäure, Isonitroessigsäure, Glyoxylsäure-oxim** $C_2H_3O_3N$ = HO·N:CH·CO_2H (H 599; E I 208). *B.* Aus O-Methyl- oder O-Äthyl-aci-nitroessigsäure-äthylester bei Einw. von konz. Salzsäure (STEINKOPF, *A.* **434**, 31). — Nadeln (aus Petroläther). F: 138° (Zers.) (AYMARETTO, *G.* **57**, 650), 138—139° (ST.). — $Co(C_2H_2O_3N)_2 + 2H_2O$. Rosa Krystalle (AY.). Leicht löslich in verd. Salzsäure, schwer in verd. Schwefelsäure, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Löslich in Ammoniak mit ziegelroter Farbe. Wird durch Natronlauge zersetzt. — $Ni(C_2H_2O_3N)_2 + H_2O$. Hellblaues Krystallpulver (AY.). Unlöslich in Wasser, in den üblichen organischen Lösungsmitteln und in verd. Mineralsäuren. Löslich in Alkalilaugen mit smaragdgrüner und in Ammoniak mit grünvioletter Farbe. Addiert Pyridin unter Bildung eines blauen Salzes.

Glyoxylsäure-semicarbazon $C_3H_5O_3N_3$ = H_2N·CO·NH·N:CH·CO_2H (H 600; E I 209). F: 128° (Zers.) (GOLDSCHMIDT, ASKENASY, PIERROS, *B.* **61**, 228).

Dimethoxyessigsäure-methylester, Glyoxylsäure-methylester-dimethylacetal $C_5H_{10}O_4$ = $(CH_3·O)_2CH·CO_2·CH_3$. *B.* Durch längere Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf Dimethoxyessigsäure, anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur (HELFERICH, RUSSE, *B.* **56**, 762). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp_{12}: 61—64°. Ist etwas hygroskopisch. D_4^{18}: 1,0962; $n_D^{18,3}$: 1,4045. Mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar, leicht löslich in Wasser. — Wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren gespalten. Bei der Einw. von Methyläthylketon auf ein Gemisch von Dimethoxyessigsäure-methylester und Natriummethylat unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit entstehen α.γ-Dioxo-n-capronaldehyd-dimethylacetal und andere Produkte.

Diäthoxyessigsäure-methylester, Glyoxylsäure-methylester-diäthylacetal $C_7H_{14}O_4$ = $(C_2H_5·O)_2CH·CO_2·CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das aus Dichloressigsäure und Natriumäthylat gebildete Natriumsalz der Diäthoxyessigsäure (PUCHER, *Am. Soc.* **42**, 2258). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 184—185°. Ist bei —81° nicht erstarrt. D^{25}: 1,0049.

Diazoessigsäure-methylester $C_3H_4O_2N_2$ = N:N:CH·$CO_2·CH_3$ (H **25**, 109; E I 209). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in Methanol Essigsäuremethylester und andere Produkte (STAUDINGER, GAULE, SIEGWART, *Helv.* **4**, 216). Mit Diphenylketen in absol. Äther entstehen α'-Diphenylmethylen-äthylenoxyd-α-carbonsäuremethylester und andere Produkte (ST., REBER, *Helv.* **4**, 21). Liefert mit Thiobenzoylchlorid in Petroläther unter Kühlung 5-Phenyl-thiodiazol-(1.3.4)-carbonsäure-(2)-methylester und Stickstoff (ST., SIEG., *Helv.* **3**, 852).

Glyoxylsäureäthylester $C_4H_6O_3$ = OHC·$CO_2·C_2H_5$ (H 601; E I 210). *B.* Aus Glykolsäureäthylester bei längerem Durchleiten von Luft in der Wärme und am Licht (SIMON, *C. r.* **175**, 491). Aus 1-Oxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2)-äthylester beim Behandeln mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bei —20°, neben anderen Produkten (SCHEIBER, HOPFER, *B.* **53**, 701).

Glyoxylsäure-äthylester-äthylalkoholat, Oxy-äthoxy-essigsäure-äthylester $C_6H_{12}O_4$ = $C_2H_5·O·CH(OH)·CO_2·C_2H_5$ (H 601; E I 210). *B.* Neben anderen Produkten bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Äthoxymalonsäure-monoäthylesters in wäßr. Lösung an Platin-Elektroden (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh* **45**, 26; *C.* **1925** II, 1595). — Liefert mit Phenylsemicarbazid in wäßr. Essigsäure anti-Glyoxylsäure-äthylester-[ω-phenylsemicarbazon] (STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* **4**, 237).

Diäthoxyessigsäure-äthylester, Glyoxylsäure-äthylester-diäthylacetal $C_8H_{16}O_4$ = $(C_2H_5·O)_2CH·CO_2·C_2H_5$ (H 601; E I 210). *B.* Zur Bildung aus diäthoxyessigsaurem Natrium und alkoh. Salzsäure nach WOHL, LANGE (*B.* **41** [1908], 3612) vgl. NEUBERG, DALMER, *Bio. Z.* **162**, 488; zur Bildung aus diäthoxyessigsaurem Silber und Äthyljodid nach JOHNSON, CRETCHER (*J. biol. Chem.* **26** [1916], 106) vgl. RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 2997. Entsteht als Hauptprodukt bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Äthoxy-malonsäure-monoäthylesters in wäßr. Lösung an Platin-Elektroden (FAIRWEATHER, *Pr. roy. Soc. Edinburgh*

45, 27; *C.* **1925** II, 1595). — Bei der Einw. von Methyläthylketon auf ein Gemisch von Diäthoxyessigsäure-äthylester und Natriumäthylat unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit entstehen $\alpha.\gamma$-Dioxo-n-capronaldehyd-diäthylacetal und andere Produkte (HELFERICH, RUSSE, *B.* **56**, 760).

Oximinoessigsäure-äthylester, Glyoxylsäure-äthylester-oxim $C_4H_7O_3N = HO \cdot N: CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 602). Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Methanol Oxyglyoxim (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 706).

O-Methyl-aci-nitroessigsäure-äthylester $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot O \cdot NO:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten aus dem Silbersalz des Nitroessigsäure-äthylesters beim Behandeln mit Methyljodid in der Kälte (STEINKOPF, *A.* **434**, 30). — Öl. $Kp_{2,5}$: 84°. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation. — Nach Sättigen der alkoh. Lösung mit Ammoniak unter Kühlung und mehrtägigem Stehenlassen entsteht ein hellgelbes Ammoniumsalz, das sich bei 89—90° zersetzt und dauernd Ammoniak abgibt. Bei der Einw. von konz. Salzsäure entsteht Oximinoessigsäure.

O-Äthyl-aci-nitroessigsäure-äthylester $C_6H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot NO:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten aus dem Silbersalz des Nitroessigsäure-äthylesters beim Behandeln mit Äthyljodid in der Kälte (STEINKOPF, *A.* **434**, 32). — Öl. $Kp_{3,5}$: 88° (v. AUWERS, HARRES, *B.* **62**, 2297). $D_4^{16,1}$: 1,1680; D_4^{20}: 1,164; $n_\alpha^{16,1}$: 1,4546; $n_{He}^{16,1}$: 1,4580; $n_\beta^{16,1}$: 1,4664; $n_\gamma^{16,1}$: 1,4738; n_{He}^{20}: 1,4562 (v. AU., H.). — Bei der Einw. von konz. Salzsäure entsteht Oximinoessigsäure (ST.). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (ST.).

Hydrazonoessigsäure-äthylester, Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon $C_4H_8O_2N_2 = H_2N \cdot N:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Syn-Form $C_4H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} H \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \| \\ N \cdot NH_2 \end{array}$. *B.* Bei 4tägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Diazoessigsäure-äthylester in Alkohol und wenig 2n-Ammoniak-Lösung (STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* **4**, 233). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{13}: 82° (Zers.); $Kp_{0,2}$: 38—40°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in Wasser. — Liefert beim Aufbewahren anti-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon. Gibt bei längerem Erhitzen auf 200° Essigsäureäthylester und Stickstoff. Wird durch konz. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure in Glyoxylsäureäthylester und Hydrazin gespalten. Gibt mit Quecksilberoxyd in Petroläther Diazoessigsäureäthylester. Mit Benzaldehyd entsteht Benzaldazin. Gibt mit Diphenylketen bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen auf dem Wasserbad wenig anti-Glyoxylsäure-äthylester-diphenylacetylhydrazon, neben schmierigen Massen. Liefert mit Phenylisocyanat syn-Glyoxylsäure-äthylester-[4-phenyl-semicarbazon].

b) Anti-Form $C_4H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} H \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \| \\ H_2N \cdot N \end{array}$. *B.* Beim Aufbewahren von syn-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon (STAUDINGER, HAMMET, SIEGWART, *Helv.* **4**, 234). Beim Aufbewahren von „Triphenylphosphin-glyoxylsäure-äthylester-azin" $(C_6H_5)_3P:N \cdot N:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit wenig 80%igem Alkohol (ST., LÜSCHER, *Helv.* **5**, 80). — Krystallmasse. F: 38—38,5°; $Kp_{0,2}$: 105—106°; sehr leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther (ST., H., S.). — Geht bei längerem Aufbewahren teilweise in syn-Glyoxylsäure-äthylester-hydrazon über (ST., H., S.). Reagiert bei längerem Erhitzen auf 200°, bei Einw. von konz. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, mit Quecksilberoxyd und mit Benzaldehyd wie syn-Glyoxylsäure-äthylesterhydrazon (ST., H., S.). Gibt mit Diphenylketen anti-Glyoxylsäure-äthylester-diphenylacetylhydrazon, mit Phenylisocyanat in Äther unter Kühlung anti-Glyoxylsäure-äthylester-[4-phenyl-semicarbazon] (ST., H., S.).

Diazoessigsäure-äthylester, Diazoessigester $C_4H_6O_2N_2 = N:N:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H **25**, 110; E I **3**, 211). - Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, *Helv.* **4**, 239. — *Darst.* Zur Darstellung aus Glycinäthylester-hydrochlorid nach CURTIUS (*J. pr.* [2] **38** [1888], 401) vgl. EBEL, BRUNNER, MANGELLI, *Helv.* **12**, 22. — Kp_5: 42° (SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 737). Erhöht die Oberflächenspannung von Bromoform (OPPENHEIMER, *Z. anorg. Ch.* **171**, 101).

Liefert bei der Hydrierung in Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium Essigsäureäthylester und schmierige Produkte; einmal entstand in geringer Menge ein krystallines Produkt vom F: 97—98° (vielleicht von der Formel $C_{12}H_{22}O_6N_2$) (STAUDINGER, GAULE, SIEGWART, *Helv.* **4**, 216). Zersetzt sich in absolut-ätherischer Lösung in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat bei 27° (LOREY, *J. pr.* [2] **124**, 189) oder in Gegenwart von Acetylenkupfer (MÜLLER, GOTTFRIED, *J. pr.* [2] **110**, 40) unter Bildung von Fumarsäurediäthylester. Geschwindigkeit der Zersetzung durch anorganische Säuren in wäßr. Lösung in Gegenwart von Alkalisalzen: HANTZSCH, *B.* **59**, 1106; durch Salzsäure und Bromwasserstoffsäure bzw. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff in verschiedenen Lösungsmitteln

bei 0°: H., *B.* 58, 629; durch verdünnte Salpetersäure in Bromoform bei 25°: FRAENKEL, WENZEL, CAHN, *Z. anorg. Ch.* 171, 93. Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf Diazoessigester entsteht Chloressigsäure-äthylester (SKINNER, *Am. Soc.* 46, 738). Liefert bei der Einw. von Salpetrigsäureanhydrid unter Kühlung ein undefiniertes Öl vom Kp_{2-3}: 52—53°, das bei gewöhnlichem Druck bei ca. 150° unter Stickoxydentwicklung zu sieden beginnt und alsbald explodiert, sowie Furoxandicarbonsäurediäthylester bzw. Oxalsäure-äthylester-nitriloxyd $O:N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Nitrosylchlorid, neben Chloressigsäure-äthylester und undefinierten Verbindungen (SK.). Bei 4tägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Diazoessigsäureäthylester in Alkohol und wenig 2n-Ammoniak-Lösung entstehen syn-Glyoxylsäure-äthylesterhydrazon, ein schwefelhaltiges Öl und Harz (STAU., HAMMET, SIE., *Helv.* 4, 233).

Ein Gemisch von Diazoessigsäure-äthylester und Äther liefert beim Eintropfen in auf 88° erhitztes überschüssiges Cyclohexen in Gegenwart von Kupferpulver Norcaran-carbonsäure-(7)-äthylester, neben wenig Maleinsäurediäthylester (EBEL, BRUNNER, MANGELLI, *Helv.* 12, 23). Liefert beim Erhitzen mit Mesitylen auf 135—140°, in Gegenwart von Naturkupfer C bei 110—115° in geringerer Ausbeute, 2.4.6-Trimethyl-cycloheptatrien-(x.x.x)-carbonsäure-(1)-äthylester, Fumarsäure-diäthylester, 2.4.6-Trimethyl-phenyl-essigsäureäthylester und geringe Mengen 3.5-Dimethyl-hydrozimtsäure (BUCHNER, SCHOTTENHAMMER, *B.* 53, 868). β-3-Nitro-benzaldoxim lagert sich bei 48-stdg. Aufbewahren mit Diazoessigsäure-äthylester in trocknem Äther teilweise in die α-Form um (BRADY, MCHUGH, *Soc.* 127, 2423). Liefert mit Diphenylketen in Äther und Petroläther unter Kühlung 2-Oxy-3.3-diphenyl-cyclopropen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, α-Diphenylmethylen-äthylenoxyd-α-carbonsäure-äthylester, eine Säure vom F: 217°, die mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung gibt, geringe Mengen einer Verbindung vom F: 158° (vielleicht $C_{18}H_{16}O_3$) und Harz (STAU., REBER, *Helv.* 4, 11). Gibt mit 2-Benzal-indandion-(1.3) bei 110—115° 3-Phenyl-1.1-phthalyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C{<}{CH\cdot C_6H_5 \atop CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (RADULESCU, *Bulet. Cluj* 3, 140; *C.* 1927 I, 1453). Liefert beim Behandeln mit Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat unter Kühlung 4-Oxy-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, in Gegenwart von Natriummethylat 4-Oxy-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (BERTHO, NÜSSEL, *A.* 457, 288, 290). Mit Cyanessigsäure-äthylester entsteht in Gegenwart von Natriumäthylat unter guter Kühlung 4-Amino-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (BE., N.). Mit Isoamylmalonsäure-diäthylester bildet sich unter den gleichen Bedingungen 4-Oxy-5-isoamyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (BE., N.); reagiert analog mit Phenyl- und Benzylmalonsäure-diäthylester. Gibt mit Triphenylphosphin in Äther die Verbindung $(C_6H_5)_3P:N\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 2272) und Triphenylphosphinoxyd (STAU., LUSCHER, *Helv.* 5, 79). Liefert beim Erhitzen mit Thiophen im Rohr auf 126—128° die Verbindung ${HC{-}{-}CH \atop HC\cdot S\cdot CH}{>}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (STEINKOPF, AUGESTAD-JENSEN, *A.* 428, 160). Beim Erwärmen mit Alloxantetrahydrat entsteht Dialuryldiazoessigsäure-äthylester (BILTZ, KRAMER, *A.* 436, 160).

Anwendung der p_H-Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Hexaquochromiions: BRÖNSTED, KING, *Ph. Ch.* 130, 704; zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer organischer Säuren: DUBOUX, FROMMELT, *J. Chim. phys.* 24, 248. Zur Verwendung bei der Säuregradbestimmung in Weinen vgl. BREDIG, SIEBENMANN, *J. pr.* [2] 116, 118. — Gibt mit Pikrinsäure in alkal. Lösung eine rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* 178, 135).

Additionsverbindungen. Die folgenden Verbindungen bilden gelbe, unlösliche und unbeständige Pulver (LOREY, *J. pr.* [2] 124, 188). $C_4H_6O_2N_2 + MgO$. — $C_4H_6O_2N_2 + 6CaO$. — $C_4H_6O_2N_2 + 6CaCO_3$. — $C_4H_6O_2N_2 + CaCl_2$. — $C_4H_6O_2N_2 + 2CaCl_2$. — $C_4H_6O_2N_2 + 2CaSO_4$. — $C_4H_6O_2N_2 + 3CaSO_4$. — $C_4H_6O_2N_2 + 6CaSO_4$.

Hydroxymercuri-nitro-essigsäure-isopropylester $C_5H_9O_5NHg = HO\cdot Hg\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. — Inneres Salz der aci-Form, Mercuri-aci-nitroessigsäure-isopropylester-anhydrid $C_5H_7O_4NHg = O{<}{O\cdot N \atop Hg}{\geqq}C\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroessigsäure-isopropylesters beim Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (STEINKOPF, *A.* 434, 32). Sublimiert in der Flamme. Löslich in verd. Natronlauge und Salzsäure sowie in Kaliumcyanid-Lösung.

Diazoessigsäure-butylester $C_6H_{10}O_2N_2 = N:N:CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine essigsaure Lösung von Aminoessigsäure-butylester unter starker Kühlung (SKINNER, *Am. Soc.* 46, 737). — Zitronengelbes, angenehm riechendes Öl. Kp_4: 59°.

Hydroxymercuri-nitro-essigsäure-isobutylester $C_6H_{11}O_5NHg = HO \cdot Hg \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Inneres Salz der aci-Form, Mercuri-aci-nitroessigsäure-isobutylester-anhydrid $C_6H_9O_4NHg = O{<}^{O \cdot N}_{Hg}{\geqq}C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroessigsäureisobutylesters beim Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (STEINKOPF, *A.* **434**, 33). Sublimiert in der Flamme. Löslich in verd. Natronlauge und Salzsäure sowie in Kaliumcyanid-Lösung.

Hydroxymercuri-nitro-essigsäure-isoamylester $C_7H_{13}O_5NHg = HO \cdot Hg \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Inneres Salz der aci-Form, Mercuri-aci-nitroessigsäure-isoamylester-anhydrid $C_7H_{11}O_4NHg = O{<}^{O \cdot N}_{Hg}{\geqq}C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroessigsäureisomylesters und Quecksilber(II)-chlorid in Wasser bei Gegenwart von Natriumacetat (STEINKOPF, *A.* **434**, 33). Sublimiert in der Flamme. Löslich in verd. Natronlauge und Salzsäure sowie in Kaliumcyanid-Lösung.

Essigsäure-dehydrohydantoinsäure-anhydrid $C_6H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch gelindes Kochen von Dehydrohydantoinsäure und Acetanhydrid (BILTZ, KOBEL, *B.* **54**, 1817). — Fast farbloses, hygroskopisches Pulver. Bläht sich bei ca. 100° auf. Sehr leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Bromacetaldehyd-disulfonsäure, Bromdisulfoacetaldehyd, Formylbrommethionsäure $C_2H_3O_7BrS_2 = OHC \cdot CBr(SO_3H)_2$ (H 603). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von formylmethionsaurem Kalium (E II **1**, 818) mit Brom, Kaliumbromid und Wasser auf dem Wasserbad (BACKER, *R.* **48**, 575) oder beim Erwärmen von disulfoacetaldehydschwefligsaurem Kalium (E II **1**, 818) mit Brom und Wasser auf 100° im Druckgefäß (B., *R.* **48**, 574). — Beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit einem geringen Überschuß an verd. Kalilauge erhält man brommethionsaures Kalium und Kaliumformiat (B., *R.* **48**, 617). Das Kaliumsalz wird durch Kaliumdisulfit in disulfoacetaldehydschwefligsaures Kalium übergeführt (B., *R.* **48**, 575). — $K_2C_2HO_7BrS_2 + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 25° 8,46 g wasserfreies Salz (B., *R.* **48**, 575). — $BaC_2HO_7BrS_2 + 2\,H_2O$. Mikrokrystallin. Erleidet bei 100° sowie durch warmes Wasser Zersetzung (B., *R.* **48**, 576).

Leukotursäure, Oxalantin $C_6H_6O_6N_4 = H_2N \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ (?) (H **3**, 772). Zur Konstitution vgl. BILTZ, KOBEL, *B.* **54**, 1822. — Zur Bildung nach SCHLIEPER (*A.* **56** [1845], 2) und LIMPRICHT (*A.* **111** [1859], 133) vgl. BILTZ, KOBEL, *B.* **54**, 1825. — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 238° (korr.). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in organischen Lösungsmitteln. Reagiert auf Lackmus sauer und macht aus Natriumcarbonat Kohlendioxyd frei. — Beim Kochen von Leukotursäure mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat entsteht Parabansäure. Zur Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid vgl. B., K. Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad oxalursaures Ammonium und Dehydrohydantoinsäure (?). Gibt mit äther. Diazomethan-Lösung Dimethylleukotursäure-methylester. Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man eine Verbindung vom F: 204° (korr.) (Krystalle aus Aceton) und andere Produkte. — Läßt sich mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titrieren.

Oximinoacethydroxamsäure, Oxyglyoxim $C_2H_4O_3N_2 = HO \cdot N{:}CH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Oximinoessigsäure-äthylester beim Behandeln mit 1 Mol Hydroxylamin in Methanol (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 706). Bei der Einw. von etwas mehr als 4 Mol Hydroxylamin auf Dichloressigsäure-äthylester in Methanol (Po., DE PA.). — Prismen (aus Äther). F: 135° (Zers.). Unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Äther und Essigsäureäthylester, leicht in Alkohol und Aceton sowie in Wasser mit saurer Reaktion. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure. Oxyglyoxim liefert beim Behandeln mit heißem Acetanhydrid das entsprechende Diacetat. Bei Einw. von Benzoylchlorid in Natronlauge entsteht eine Tribenzoylverbindung (s. u.). — $(NH_4)_2Ni(C_2H_2O_3N_2)_2$. Wasserhaltige rote Nadeln, die an der Luft unter Wasserabgabe orangegelb werden (Po., DE PA.). — $Na_2Ni(C_2H_2O_3N_2)_2$. Rote wasserhaltige Prismen, die an der Luft unter Wasserabgabe heller werden. Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch Säuren zersetzt (Po., DE PA.). — $K_2Ni(C_2H_2O_3N_2)_2$. Rote wasserhaltige Nadeln, die an der Luft unter Wasserabgabe heller werden. — $2\,C_2H_4O_3N_2 + NiCl_2$. Smaragdgrüne Prismen. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte, löslich in Wasser unter Zersetzung (Po., DE PA.).

Tribenzoylderivat des Oxyglyoxims $C_{23}H_{16}O_6N_2$. *B.* Aus Oxyglyoxim beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 709). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°. Löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol sowie in Äther und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Benzhydroxamsäure.

Oxyglyoximdiacetat $C_6H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}CH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Oxyglyoxim durch Einw. von heißem Acetanhydrid (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 708). — Nadeln (aus Äther). F: 113—114°. Löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol, sehr schwer in kaltem Äther und Ligroin. — Wird durch 10%ige Natronlauge zersetzt.

Oximino-acethydroximsäurechlorid, Chlorglyoxim $C_2H_3O_2N_2Cl = HO \cdot N{:}CH \cdot CCl{:}N \cdot OH$.

a) Alkalistabiles Chlorglyoxim, „Chloramphiglyoxim" $C_2H_3O_2N_2Cl = \begin{matrix} HC\text{———}CCl \\ \ddot{N} \cdot OH \quad HO \cdot \ddot{N} \end{matrix}$ (H 605; E I 216). Verhalten gegen Nickelacetat: HIEBER, LEUTERT, *B.* **62**, 1845. Die Mischung mit Benzoylchlorid liefert bei allmählicher Einw. von Pyridin unter Kühlung „Dibenzoyl-chloramphiglyoxim" (WIELAND, KITASATO, *B.* **62**, 1252). — $K_2Ni(C_2HO_2N_2Cl)_2$. *B.* Aus Chloramphiglyoxim und Nickelacetat in Kalilauge bei 30—40° (H., L.). Ziegelrote Nadeln (aus Wasser). Explodiert beim Erhitzen. Löst sich in Wasser mit tiefroter Farbe; die Farbe verschwindet beim Ansäuern und kehrt bei Alkalizusatz wieder. Ammoniumsulfid erzeugt keine Fällung, dagegen ist das Nickel mit Dimethylglyoxim fällbar. — Silber-Nickel-Komplexsalz. Tiefbrauner Niederschlag. — Barium-Nickel-Komplexsalz. Orangerote Nädelchen. — Blei-Nickel-Komplexsalz. Tiefbrauner Niederschlag.

b) Säurestabiles Chlorglyoxim, „Chlorantiglyoxim" $C_2H_3O_2N_2Cl = \begin{matrix} HC\text{—}CCl \\ HO \cdot \ddot{N} \quad \ddot{N} \cdot OH \end{matrix}$ (H 606; E I 216). Liefert beim Behandeln mit Natriumdicarbonat in Wasser Isocyanilsäure $\begin{matrix} HO \cdot N{:}CH \cdot C\text{——}N \cdot CH{:}N \cdot OH \\ N \cdot O \cdot N{:}O \end{matrix}$ (Syst. Nr. 4562) und eine Verbindung vom F: 172° (Zers.) (WIELAND, *A.* **444**, 34). Verhalten gegen Kupferchlorid, Kupfer-, Kobalt- und Nickelacetat: HIEBER, LEUTERT, *B.* **62**, 1845. Die Mischung mit Benzoylchlorid liefert bei allmählicher Einw. von Pyridin unter Kühlung „Dibenzoyl-chlorantiglyoxim" (WIELAND, KITASATO, *B.* **62**, 1252).

Diureidoessigsäure-hydrazid $C_4H_{10}O_3N_6 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Allantoin (FOSSE, HAGÈNE, DUBOIS, *C. r.* **178**, 580). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 185° (unkorr.; Zers.). — Gibt bei Einw. von Xanthydrol das Trixanthylderivat $O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}CH \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH\left(NH \cdot CO \cdot NH \cdot HC{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}O\right)_2$ (Syst. Nr. 2652).

Acetoxythiodiglykolsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_6S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Thionyldiessigsäure-diäthylester mit Acetanhydrid (JÖNSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **34**, 194; *C.* **1923** III, 1065). — Löslich in Petroläther, unlöslich in kalter Salzsäure. [GOTTFRIED]

2. Oxo-carbonsäuren $C_3H_4O_3$.

1. ***1-Oxo-äthan-carbonsäure-(1), α-Oxo-propionsäure, Brenztraubensäure*** (Pyruvinsäure) $C_3H_4O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ (H 608; E I 217). Nachweis der Existenz tautomerer Formen auf Grund der ultravioletten Absorptionsspektren wäßriger Lösungen: HENRI, FROMAGEOT, *Bl.* [4] **37**, 846; FR., *J. Chim. phys.* **24**, 633; auf Grund der magnetischen Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **39**, 396; auf Grund der Geschwindigkeit der Oxydation durch Ce^{IV}-Ionen: FR., *J. Chim. phys.* **24**, 640; *C. r.* **182**, 1412; *Bl.* [4] **39**, 1217.

Bildung.

Biochemische Bildung. Brenztraubensäure entsteht durch Dehydrierung von Milchsäure unter dem Einfluß der Lacticodehydrase von Bakterien, Pilzen und tierischem Gewebe. Sie wurde erhalten: Beim Wachstum von Bact. coli, Bac. pyocyaneus, Bac. proteus oder Bac. prodigiosus auf Milchsäure + Nitrat (QUASTEL, STEPHENSON, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 310; QU., ST., *Biochem. J.* **19**, 661; vgl. a. AUBEL, SALABARTAN, *C. r.* **180**, 1784). Beim aeroben Wachstum von Bac. pyocyaneus auf Lactat auch in Abwesenheit von Nitrat (QU., ST., WH., *Biochem. J.* **19**, 311). Bei der Einw. von ruhenden Bact. coli auf Natriumlactat + Nitrat oder Lactat + Chlorat im Vakuum (QU., ST., WH., *Biochem. J.* **19**, 311, 312). Bei der Einw. eines zellfreien Enzympräparats aus Bact. coli auf Lactat + Methylenblau in Sauerstoff-Atmosphäre (ST., *Biochem. J.* **22**, 608). Beim Wachstum von Aspergillus niger auf Calciumlactat-Lösung bei 32° (WALKER, COPPOCK, *Soc.* **1928**, 807). Bei der Einw. von Penicillium glaucum auf eine Lösung des Natriumsalzes der l(+)-Milchsäure (ACKLIN, *Bio. Z.* **204**, 259). Bei der Einw. von verschiedenen Hefen auf Calciumlactat-Lösungen, neben anderen Verbindungen (KAYSER, *C. r.* **176**, 1663). Stimulierung der Brenztraubensäure-

Bildung bei der Einw. von Weinhefe auf Calciumlactat durch radioaktives Material: K. DELAVAL, C. r. 181, 152. Bei der Einw. von lebender Hefe, Acetonhefe oder eines Enzympräparats aus Acetonhefe auf Lactat in Gegenwart von Methylenblau (BERNHEIM, Biochem. J. 22, 1183, 1185). Bei der Einw. von Rindermuskel auf Lactat in Gegenwart und in Abwesenheit von Methylenblau als Wasserstoffacceptor (HAHN, FISCHBACH, HAARMANN, Z. Biol. 88, 89, 516; C. 1929 I, 3118; 1931 I, 442). Über die Bildung von Brenztraubensäure bei der Dehydrierung von Milchsäure durch Lacticodehydrase vgl. a. W. FRANKE in H. v. EULER, Chemie der Enzyme, 2. Teil, 3. Abschnitt [München 1934], S. 535; C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl.-Bd. II [Den Haag 1939], S. 1514.

Ferner entsteht Brenztraubensäure aus Glycerin bei der Einw. von Bac. subtilis unter aeroben Bedingungen (AUBEL, C. r. Soc. Biol. 84, 574; C. 1921 III, 50) sowie von Bac. prodigiosus in Gegenwart von Nitrat (QUASTEL, STEPHENSON, Biochem. J. 19, 661). Beim Wachstum von Aspergillus niger auf Calciumpropionat-Lösung bei 32° (WALKER, COPPOCK, Soc. 1928, 806) oder auf Calciumsuccinat-Lösung (SUBRAMANIAM, STENT, WALKER, Soc. 1929, 2489). Beim Wachstum von Bac. prodigiosus in einem Fumarat und Nitrat enthaltenden Medium (QU., STEPH., Biochem. J. 19, 661). Bei der Vergärung von Fumarat durch Bac. pyocyaneus oder Bac. fluorescens liquefaciens unter aeroben Bedingungen (QU., Biochem. J. 18, 370, 373). Beim Wachstum von Bac. proteus in einem Malat und Nitrat enthaltenden Medium (QU., STEPH., Biochem. J. 19, 661). Beim Schütteln von 1%iger Oxalessigsäure-Lösung mit gewaschenen Leber- oder Muskelgeweben in Stickstoffatmosphäre bei 26° (WIELAND, A. 436, 232). Beim Wachstum von Bac. prodigiosus in einem Asparaginat und Nitrat enthaltenden Medium (QU., STEPH., Biochem. J. 19, 661).

Als Zwischenprodukt der alkoh. Gärung (vgl. H 31, 103) wurde Brenztraubensäure isoliert: Als 2-Methyl-5.6-benzo-cinchoninsäure (Syst. Nr. 3264) bei der Vergärung von Rohrzucker durch Hefepreßsaft in Gegenwart einer äther. β-Naphthylamin-Lösung (v. GRAB, Bio. Z. 123, 84). Als 2-Isobutyl-5.6-benzo-cinchoninsäure (Syst. Nr. 3264) bei der Vergärung von Zucker durch Hefenmazerationssaft in Gegenwart einer äther. Lösung von β-Naphthylamin und Isovaleraldehyd (CAGAN, Z. ang. Ch. 39, 952). Als nicht rein erhaltenes Calciumsalz bei der Vergärung von Glucose durch Champagne-Hefe in mineralischer Nährlösung bei Gegenwart von Calciumcarbonat (FERNBACH, SCHOEN, C. r. Soc. Biol. 86 [1922], 17). Als Brucinsalz bei der Vergärung von Glucose durch Saccharomyces cerevisiae in mineralischer Nährlösung bei Gegenwart von Brucin (TRAETTA-MOSCA, Ann. Chim. applic. 16, 168; 17, 59; C. 1926 II, 1056; 1927 I, 3012; vgl. dagegen RIMINI, Ann. Chim. applic. 16, 488). Als Semicarbazon bei der Vergärung von Rohrzucker durch lebende Unterhefe in Gegenwart von essigsaurem Semicarbazid und Calciumcarbonat bei 10° (KOSTYTSCHEW, SOLDATENKOW, H. 176, 289). In größerer Menge als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon bei der Vergärung von etwa 3,5%iger Magnesiumhexosediphosphat-Lösung mit 2,5—3% Trockenhefe aus Unterhefe und Fällung des mit Trichloressigsäure enteiweißten Versuchsgemisches mit salzsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung (NEUBERG, KOBEL, Bio. Z. 210, 473, 487; 216, 495). Die von FERNBACH, SCHOEN (C. r. 170, 764) beobachtete Brenztraubensäure-Bildung bei der Vergärung von d-Glucose durch Mycolevure Duclaux in mineralischer Nährlösung bei Gegenwart von Calciumcarbonat ist vermutlich auf oxydative Vorgänge zurückzuführen (KERB, ZECKENDORF, Bio. Z. 122, 309; v. GRAB, Bio. Z. 123, 80, 87; F., SCHOEN, C. r. Soc. Biol. 86 [1922], 16; LEBEDEW, H. 132, 291; KOBEL, SCHEUER, Bio. Z. 229 [1930], 241). Über die Bildung von Brenztraubensäure bei der Vergärung von Glucose durch Cramant-Hefe in mineralischer Nährlösung unter aeroben, beschränkt aeroben und anaeroben Bedingungen vgl. AUBEL, GENEVOIS, SALABARTAN, C. r. 182, 990. Zur Bildung von Brenztraubensäure bei der Vergärung von Zuckern durch Hefen vgl. a. KOBEL, SCHEUER, Bio. Z. 229 [1930], 241.

Brenztraubensäure entsteht auch als Zwischenprodukt bei der Vergärung von Zuckern durch Bakterien; sie wurde gefunden: Bei der Vergärung von Lactose durch Bact. caucasicum bei Gegenwart von Calciumcarbonat und Semicarbazid (KOSTYTSCHEW, SOLDATENKOW, H. 168, 126). Bei der Vergärung von Glucose oder Maltose durch Bacillus acetoaethylicus in Gegenwart von Calciumcarbonat (SPEAKMAN, J. biol. Chem. 64, 43). Bei der Spaltung von d-Glucose durch Bac. coli in Gegenwart von Calciumcarbonat (AUBEL, SALABARTAN, C. r. 180, 1185) sowie durch ein aus dem Pariser Leitungswasser isoliertes Bacterium (AU., C. r. 176, 332). Bei der Vergärung von Xylose, Glucose, Saccharose, Lactose oder Mannit durch Knöllchen-Bakterien in Gegenwart von Calciumcarbonat (ANDERSON, PETERSON, FRED, Soil Sci. 25, 124; C. 1928 I, 2623). Über die biochemische Bildung von Brenztraubensäure vgl. a. C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl.-Bd. II [Den Haag 1939], S. 1335.

Rein chemische Bildungsweisen. Aus Methylglyoxal bei der Oxydation durch Bromwasser, am besten in Gegenwart von Natriumacetat (NEUBERG, GORR, Bio. Z. 166, 442). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Elektrolyse von Propionsäure in 2n-Schwefelsäure an glatten Platinanoden (F. MÜLLER, Z. El. Ch. 33, 569). Bei der elektrolytischen Oxydation von Milchsäure an einer Bleianode in alkal. Lösung (SMULL,

SUBKOW, *Chem. met. Eng.* **28**, 357; *C.* **1923** I, 1390). Neben anderen Produkten bei der Autoxydation von Milchsäure in verdünnter wäßriger Lösung bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat bei p_H 4,8 und 35° (WIELAND, FRANKE, *A.* **464**, 114). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Elektrolyse von d(+)-Weinsäure in saurer Lösung an Platinanoden (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 46, 97; *C.* **1922** III, 872). Beim Schütteln von verdünnten wäßrigen Oxalessigsäure-Lösungen mit Tierkohle oder Palladiumschwarz bei 20—27° in Stickstoff-Atmosphäre (WIE., *A.* **436**, 231). Aus Alanin bei der Oxydation mit Sauerstoff bei Gegenwart von Kupfer in Natronlauge (SIMON, PIAUX, *C. r.* **176**, 1228) oder mit Luft in Gegenwart von Eisen(II)-dicarbonat in wäßr. Lösung (BASS, *C. r. Soc. Biol.* **93**, 570; *C.* **1925** II, 2204). Entsteht aus Serin in geringer Menge bei 2-tägigem Kochen mit 15%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Alkalien (BETTZIECHE, *H.* **150**, 186; BETT., MENGER, *H.* **172**, 56), in größerer Menge bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100°, Abkühlen, Versetzen mit 2,5%iger Phosphorsäure und folgendem weiteren Erhitzen auf 100° (BERGMANN, DELIS, *A.* **458**, 83). Aus Thymin (Syst. Nr. 3588) erhält man Brenztraubensäure durch Schütteln mit Luft und Eisen(II)-sulfat in Natriumdicarbonat-Lösung und nachfolgendes Erhitzen (JOHNSON, BAUDISCH, *Am. Soc.* **43**, 2672; BAU., BASS, *Am. Soc.* **46**, 189), durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd-Lösung, am besten in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat oder durch Sauerstoff und Natriumeisen(II)-aquopentacyanid und nachfolgendes Erhitzen mit Natriumdicarbonat-Lösung (BAU., BASS, *Am. Soc.* **46**, 188) sowie durch Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat oder Kaliumeisen(II)-cyanid im ultravioletten Licht und Hydrolyse mit Natriumdicarbonat-Lösung (BASS, *Am. Soc.* **46**, 191). Brenztraubensäure entsteht auch bei der Oxydation von 4.5-Dioxy-dihydrothymin (Syst. Nr. 3637) mit Luft und Natriumeisen(II)-aquopentacyanid und Hydrolyse mit Natriumdicarbonat-Lösung (BAU., DAVIDSON, *J. biol. Chem.* **64**, 239). Bei der Hydrolyse von Hornsubstanz, Gelatine, Bluteiweiß oder Casein (SALKOWSKI, *Bio. Z.* **133**, 14, 19, 20) sowie von Ovotyrinen und Lactotyrinen (S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *C. r.* **185**, 615; **187**, 314; S. P., *C. r.* **184**, 307).

Zur *Darstellung* aus Weinsäure durch Destillation mit Kaliumdisulfat vgl. a. WARD, *Soc.* **123**, 2208; HUGHES, WATSON, *Soc.* **1929**, 1951; J. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 237.

Physikalische Eigenschaften.

F: 11,8° (HUGHES, WATSON, *Soc.* **1929**, 1951). Kp_{126}: 106—108° (TSCHELINZEW, SCHMIDT, *B.* **62**, 2211; Ж. **61**, 1997); Kp_{16}: 70—73° (DAVIDSON, *Am. Soc.* **47**, 258); Kp_{12}: 65° (WARD, *Soc.* **123**, 2208), 62° (HU., WAT.), 58° (MEYERHOF, LOHMANN, MEIER, *Bio. Z.* **157**, 470); $Kp_{9,1}$: 58,3° (BLASCHKO, *Bio. Z.* **158**, 429); Kp_7: 58° (HENRI, FROMAGEOT, *Bl.* [4] **37**, 846); $Kp_{2,5}$: 48° (HU., WAT.). D_4^{20}: 1,2227 (TSCH., SCH.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 279,14 kcal/Mol (BL., *Bio. Z.* **158**, 430). n_D^{20}: 1,4138 (TSCH., SCH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen bei verschiedenem p_H: HENRI, FROMAGEOT, *Bl.* [4] **37**, 846; FR., *J. Chim. phys.* **24**, 633; einer äther. Lösung: HENRI, FR., *Bl.* [4] **37**, 851. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **39**, 397. — Verteilung von Brenztraubensäure zwischen Wasser und Chloroform und zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 223, 253; zwischen Wasser und Äther bei 15°: SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 486; bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 624; JOHNSON, *Cereal Chem.* **2** [1925], 351. Koagulierende Wirkung auf Lösungen von Casein und Edestin in sehr verd. Natronlauge: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* **38**, 239; *C.* **1926** I, 3306. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: ABDERHALDEN, SUZUKI, *Fermentf.* **6**, 139; *C.* **1922** III, 873; FROMAGEOT, WURMSER, *C. r.* **179**, 973. Zur Lösungswärme vgl. BLASCHKO, *Bio. Z.* **158**, 430. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3144; *C.* **1928** I, 167; BERGMANN, MIEKELEY, KANN, *H.* **146**, 257. Elektrische Leitfähigkeit wäßriger und alkoholischer Lösungen bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 193. Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von in wäßr. Brenztraubensäure-Lösung suspendierter aktiver Kohle: FR., *C. r.* **179**, 1405. Magnetische Susceptibilität einer 90%igen wäßr. Lösung: PASCAL, *Bl.* [4] **39**, 397.

Chemisches Verhalten.

Über die spontane Zersetzung von Brenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur (H 3, 608, 609) vgl. a. BUTKEWITSCH, FEDOROW, *Bio. Z.* **206**, 451. Photochemische Zersetzung von Brenztraubensäure im Sonnenlicht oder im ultravioletten Licht bei Gegenwart von Uransalzen: ALOY, VALDIGUIÉ, *Bl.* [4] **37**, 1140. Brenztraubensäure wird in wäßr. Lösung bei 100° durch fein verteiltes Osmium, Palladium oder Ruthenium in Acetaldehyd und Kohlendioxyd gespalten (E. MÜLLER, F. MÜLLER, *Z. El. Ch.* **31**, 45). Spaltung beim Schütteln mit Palladiumschwarz in Stickstoffatmosphäre bei 40°: WIELAND, *A.* **436**, 233.

Oxydation des Natriumsalzes durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von aktiver Kohle oder von Mangandioxyd in Wasser bei 39° bzw. 40°: MAYER, WURMSER, *Ann. Physiol. Physicoch. biol.* **2** [1926], 334, 340; *Ber. Physiol.* **37**, 501; *C.* **1927** I, 1851. Geschwindigkeit

der Oxydation von Brenztraubensäure in neutraler wäßriger Lösung durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Blutkohle bei 40°: GOMPEL, MAY., WU., *C. r.* **178**, 1026. Brenztraubensäure wird durch Sauerstoff in Gegenwart von Kupferpulver bei 20° zu Kohlendioxyd und Essigsäure oxydiert (WIELAND, *A.* **434**, 190). Essigsäure und Kohlendioxyd entstehen auch bei der Autoxydation von verd. Brenztraubensäure- oder Natriumpyruvinat-Lösungen mit Sauerstoff in Gegenwart von Cellulosekohle oder besser in Gegenwart von Palladiumschwarz bei 40° (WIE., *A.* **436**, 234). Geschwindigkeit der Oxydation von Brenztraubensäure durch Sauerstoff in Gegenwart von Hypophosphit und wenig Eisen(II)-sulfat bei p_H 4,6 und 9°: WIE., FRANKE, *A.* **464**, 210. Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart und in Abwesenheit von geringen Mengen Kupfer(II)-salz in schwach saurer Lösung: BATTIE, SMEDLEY-MACLEAN, *Biochem. J.* **23**, 598. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 0°: WIE., FRA., *A.* **457**, 38; unter verschiedenen Bedingungen bei 0° und 25°: HATCHER, HILL, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 214; *C.* **1929** II, 157. Brenztraubensäure spaltet bei der Einw. von Äthylperoxyd-Lösung und Luft bei 37° Kohlendioxyd ab; diese Spaltung wird durch Eisen(II)-salz gehemmt (v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **149**, 189, 190). Wird bei der Elektrolyse in 2 n-Schwefelsäure an glatten Platinanoden fast quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert (F. MÜLLER, *Z. El. Ch.* **33**, 570). Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxydabgabe bei der Oxydation von Brenztraubensäure durch Ce^{IV}-Ionen in saurer Lösung: FROMAGEOT, *J. Chim. phys.* **24**, 643. Potentiometrische Bestimmung der Geschwindigkeit der Oxydation durch Tl^{III}- und Ce^{IV}-Ionen in saurer und in alkalischer Lösung sowie durch Chlorsäure und Mangansäure bei 20°: FRO., *J. Chim. phys.* **24**, 539, 640; *C. r.* **182**, 1241, 1411; *Bl.* [4] **39**, 1207. Brenztraubensäure wird durch das Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäure-chloramids (Syst. Nr. 1521) in alkal. Lösung quantitativ zu Essigsäure und Kohlendioxyd oxydiert (BLEYER, BRAUN, *Bio. Z.* **183**, 310). Dehydrierung von Brenztraubensäure in verdünnter wäßriger Lösung durch Chinon oder Methylenblau in Gegenwart von Palladiumschwarz bei 40°: WIELAND, *A.* **436**, 234. Reduktion von Thionin durch wäßr. Brenztraubensäure-Lösung im Vakuum unter Ausschluß von Luft: AUBEL, GENEVOIS, *C. r.* **183**, 95. — Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit Wasserstoff unter 90 Atm. Anfangsdruck in Gegenwart von Nickel(II)-oxyd und Aluminiumoxyd auf 230° entstehen Methylbernsteinsäure und andere Produkte (IPATJEW, RASUWAJEW, *B.* **60**, 1973; Ж. **59**, 1080). Reduktion von Brenztraubensäure durch wäßr. Chrom(II)-chlorid-Lösung: CONANT, CUTTER, *Am. Soc.* **48**, 1025.

Bei längerer Einw. von 1 Mol Phosphortrichlorid auf Brenztraubensäure, Zufügen von Eisessig, weiterem Stehenlassen des Reaktionsgemisches und Eingießen in Wasser entsteht α-Oxy-propionsäure-α-phosphonsäure (S. 402) (BERNTON, *B.* **58**, 662). Brenztraubensäure liefert beim Behandeln mit etwa 1 Mol Sulfurylchlorid in der Kälte Chlorbrenztraubensäure (GARINO, MUZIO, *G.* **52** II, 226), bei Einw. von etwa 2 Mol Sulfurylchlorid bei 50° Dichlorbrenztraubensäure (GA., *G.* **52** II, 209). Ist entgegen älteren Angaben (WISLICENUS, *A.* **148**, 210) erst bei ca. 10° mit Brom mischbar; reagiert mit Brom bei 0° erst nach längerer Induktionsperiode; bei Anwesenheit von Spuren Schwefelsäure oder Bromwasserstoff erstarrt ein Gemisch aus 1 Mol Brenztraubensäure und 1 Mol Brom bei 0° zu roten Krystallen, die sich in der Kälte in eine farblose, krystallinische Masse verwandeln; diese verliert bei 60° bis 70° oder in einem Strom von trockener Luft bzw. Kohlendioxyd Bromwasserstoff und geht dabei in Brombrenztraubensäure über (WARD, *Soc.* **123**, 2208). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Wasser, in Chloroform sowie in feuchtem und mineralsäurehaltigem Chloroform bei 0° und 25°: HUGHES, WATSON, *Soc.* **1929**, 1952. Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung von Brenztraubensäure in wäßr. Jodsäure bei 40° entsteht Trijodbrenztraubensäure (GARINO, ZUNINI, *G.* **52** II, 222).

Zur Neutralisationswärme vgl. BLASCHKO, *Bio. Z.* **158**, 430. Zersetzung von Brenztraubensäure in alkal. Lösung: SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 484; *C.* **1924** II, 1490. Potentiometrische Verfolgung der Reaktion von Brenztraubensäure mit Ammoniak in wäßr. Lösung (H 3, 610): BODFORSS, *B.* **58**, 780, 784. Bei der Umsetzung von Brenztraubensäure mit Ammoniak in alkoh. Lösung entstehen brenztraubensaures Ammonium und nicht isoliertes α-iminopropionsaures Ammonium (WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 202; vgl. dazu BÖTTINGER, *A.* **208** [1881], 135). Läßt man überschüssige Brenztraubensäure mit Ammoniak in alkoh. Lösung reagieren und hydriert dann in Gegenwart von kolloidaler Platin-Lösung bei 3 Atm. Überdruck, so entsteht dl-Alanin (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 198). Alanin entsteht auch bei längerer Einw. von Wasserstoff auf eine verdünnte wäßrige Lösung von Brenztraubensäure und 2 Mol Ammoniak in Gegenwart von stabilisiertem kolloidalem Palladium (AUBEL, BOURGUEL, *C. r.* **186**, 1845). Beschleunigender Einfluß von sichtbarem und ultraviolettem Licht auf die Oximbildung mit salzsaurem Hydroxylamin in 10%igem Alkohol bei 0°: CLARK, ALLARDYCE, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **17** III, 169; *C.* **1924** II, 1087.

Brenztraubensäure liefert beim Erhitzen mit Glycerin auf 100—140° α-Pyruvin, β-Pyruvin und dimeres Pyruvin (Syst. Nr. 2959); die Ausbeuten an den einzelnen Produkten sind

abhängig von den Versuchsbedingungen (BRIGL, SCHÜTZE, HARTUNG, *A.* **476**, 222). Reagiert mit Seleno-α-naphthol unter Bildung von Acetaldehyd-bis-[naphthyl-(1)-selenmercaptal] (LOEVENICH, FREMDLING, FÖHR, *B.* **62**, 2860). Bei der Einw. von Paraformaldehyd und konz. Schwefelsäure auf Brenztraubensäure entsteht β.β'-Methylen-bis-[α-oxo-butyrolacton] (Formel I; Syst. Nr. 2797) (ASAHINA, TERADA, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, 58; *C.* **1927 I**, 1818; vgl. FEOFILAKTOW, *B.* **59**, 2766, 2770; Ж. **58**, 760), das von KALTWASSER (*B.* **29**, 2273) als Cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3) (H **10**, 898) aufgefaßt worden war, sowie eine Verbindung

$$\underset{\text{I.}}{\begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\cdot CH_2\cdot HC\text{———}CH_2\\ \;\;O\cdot CO\cdot CO\qquad OC\cdot CO\cdot O\end{array}}\qquad \underset{\text{II.}}{\begin{array}{l}HO\cdot CH_2\cdot HC\text{——}C(OH)\cdot C(CH_2\cdot OH)\cdot CO\\ \qquad\quad H_2C\cdot O\cdot CO\;\;H_2C\text{——}O\text{——}CO\end{array}}\qquad \underset{\text{III.}}{\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\cdot S\\ \qquad OC\cdot O\end{array}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H}$$

der Formel II (Syst. Nr. 2843) (FE.). Bei der Kondensation mit Aldehydammoniak (Syst. Nr. 3796) in Alkohol und folgenden Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin erhält man Äthyl-dl-alanin (SKITA, WULFF, *A.* **455**, 200). Brenztraubensäure gibt mit 2-Nitro-benzaldehyd in alkal. Lösung Indigo (BAEYER, DREWSEN, *B.* **15** [1882], 2862; BASF, D. R. P. 19768; *Frdl.* **1**, 140). Kondensiert sich mit Thiosalicylsäure bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 40° zu 3-Oxy-thionaphthenyl-(2)-glyoxylsäure (HART, SMILES, *Soc.* **125**, 879). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Brenztraubensäure und Thiobenzilsäure in Eisessig unter schwachem Erwärmen entsteht 2-Methyl-4.4-diphenyl-1-oxa-3-thia-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2) (Formel III; Syst. Nr. 2895) (BISTRZYCKI, BRENKEN, *Helv.* **3**, 463). Brenztraubensäure liefert mit p-Toluolsulfhydroxamsäure in alkoholischer Kalilauge Acethydroxamsäure (SCHEUING, HENSLE, *A.* **440**, 88).

Erwärmt man Brenztraubensäure mit äquimolekularen Mengen Dimethylamin-hydrochlorid und 35%iger Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad, so erhält man das Hydrochlorid des α-Oxo-β-dimethylaminomethyl-butyrolactons und geringe Mengen einer Säure $C_{15}H_{14}O_{10}$ (S. 401); bei Verwendung von salzsaurem Piperidin statt Dimethylamin entsteht neben geringen Mengen der Säure $C_{15}H_{14}O_{10}$ das Hydrochlorid des α-Oxo-β-piperidinomethyl-butyrolactons (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1111). Bei der Kondensation mit Äthylamin oder Acetaldehyd-äthylimid in verd. Alkohol und folgenden Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin bildet sich Äthyl-dl-alanin (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 199, 200). Kondensiert man mit Anisaldehyd-äthylimid in Alkohol, so erhält man α-Äthylimino-β-anisal-propionsäure (SK., W., *A.* **455**, 35); analoge Produkte entstehen bei den Reaktionen zwischen Brenztraubensäure und den Isoamylimiden des Benzaldehyds, des p-Toluylaldehyds, des Zimtaldehyds und des Piperonals (SK., W., *A.* **455**, 33, 34, 36, 37). Brenztraubensäure liefert beim Behandeln mit Acetaldehyd-cyclohexylimid in absol. Äther bei tiefer Temperatur α-Cyclohexylimino-propionsäure (SK., W., *A.* **453**, 204); mit Cyclohexylamin oder mit Propionaldehyd-cyclohexylimid in nicht ganz wasserfreiem Äther erhält man α-Oxy-α-cyclohexylamino-propionsäure (SK., W., *A.* **453**, 203); bei Einw. von 1 Mol Benzaldehyd-cyclohexylimid in absol. Alkohol bildet sich α-Cyclohexylimino-β-benzal-propionsäure (SK., W., *B.* **59**, 2691; *A.* **455**, 22). Brenztraubensäure reagiert mit Anilin und Hexahydrobenzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbade unter Bildung von 2-Cyclohexyl-chinolin-carbonsäure-(4) neben geringen Mengen einer in Benzol fast unlöslichen Verbindung (F: 230°) (SK., W., *B.* **59**, 2687). Liefert mit Benzaldehyd-anil in Alkohol und Pyridin 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3221) und α-Phenylimino-β-benzal-propionsäure (BODFORSS, *A.* **455**, 55). Mit Benzaldehyd und Anilin in kaltem Äther entstehen je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin und 5-Oxo-4-phenylimino-1.2-diphenyl-pyrrolidin (B., *A.* **455**, 64). Beim Behandeln mit Benzaldehyd-p-tolylimid in Alkohol erhält man 1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin, 1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-phenyl-pyrrolidin und 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (B., *A.* **455**, 60). Bei der Reaktion zwischen Brenztraubensäure, Benzaldehyd und β-Naphthylamin in heißem Alkohol entsteht neben 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) und anderen Produkten 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (CIUSA, *R. A. L.* [5] **23 II** [1914], 264, 265; *G.* **46 I** [1916], 140, 142; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] **23 II**, 266, 268; vgl. C., LUZZATO, *R. A. L.* [5] **22 I** [1913], 306; *G.* **44 I** [1914], 67; C., ZERBINI, *G.* **50 II**, 319). Potentiometrische Verfolgung der Reaktion von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin in methylalkoholischer Lösung (H **3**, 612): BODFORSS, *B.* **58**, 779, 784. Kondensation mit 2-Benzalamino-benzoesäure in Alkohol bei Zimmertemperatur führt zu 2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(4.8) (B., *A.* **455**, 62); mit 4-Benzalamino-benzoesäure in Alkohol erhält man 1-[4-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-[4-carboxy-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin (B., *A.* **455**, 63). Kocht man Brenztraubensäure mit Arsanilsäure und Benzaldehyd in Alkohol, so entsteht 1-[4-Arsono-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3221) (JOHNSON, ADAMS, *Am. Soc.* **43**, 2256; **45**, 1313); mit 2-Amino-phenylarsonsäure und Benzaldehyd reagiert Brenztraubensäure nicht (J., A., *Am. Soc.* **45**, 1314). — Brenztraubensäure gibt mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Äther α-Oxy-α-phenyl-propionsäure (PETERS, Mitarb., *Am. Soc.* **47**, 453). Trägt man in eine Lösung von 5-Methoxy-isatin und Kaliumcarbonat in Kalilauge

(D: 1,06) unter Kühlung Brenztraubensäure ein, läßt das Gemisch 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und säuert dann mit Schwefelsäure an, so erhält man 6-Methoxychinolin-dicarbonsäure-(2.4) (HALBERKANN, *B.* **54**, 3096).

Biochemisches Verhalten und physiologische Wirkung.

Zur Spaltung von Brenztraubensäure durch das Ferment Carboxylase vgl. C. NEUBERG in C. OPPENHEIMER, L. PINCUSSEN, Die Methodik der Fermente [Leipzig 1929], S. 1317. — M. KOBEL, C. NEUBERG in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse [Wien 1933], S. 1289. — C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl. Bd. II [Den Haag 1939], S. 1419. — K. LOHMANN in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 2537.

Brenztraubensäure wird durch Bact. ascendens und Bact. xylinum unter Luftabschluß carboxylatisch gespalten, der entstandene Acetaldehyd wird durch die Bakterien zu Alkohol und Essigsäure dismutiert; in Gegenwart von Na_2SO_3 wird der Acetaldehyd fixiert (NEUBERG, WINDISCH, *Bio. Z.* **166**, 475, 476, 477). In Abwesenheit von Sulfit erhält man bei der Vergärung von Brenztraubensäure durch Bact. ascendens, besser durch Aceton-Trockenpräparate dieses Erregers, durch carboligatische Synthese aus dem primär entstandenen Acetaldehyd auch Acetoin; die Acetoinausbeute ist bei der Vergärung von Brenztraubensäure in Gegenwart von zugesetztem Acetaldehyd erhöht (KITASATO, *Bio. Z.* **195**, 123, 126). Calciumpyruvinat wird durch Bac. propionicus zu Essigsäure, Propionsäure und Kohlendioxyd vergoren (VIRTANEN, *Comment. phys.-math. Helsingfors* **1**, Nr. 36, S. 7, 16; *C.* **1924** II, 64). Bei der Vergärung von Brenztraubensäure durch Bacillus acetoaethylicus, Lactobacillus pentoaceticus und einen Bacillus der Coli aerogenes-Gruppe, auch in Gegenwart von Sulfit entstehen Wasserstoff, Kohlendioxyd und flüchtige Säuren (PETERSON, FRED, *J. biol. Chem.* **44**, 41). SPEAKMAN (*J. biol. Chem.* **64**, 45) erhielt bei der Einw. von Bac. acetoaethylicus auf Brenztraubensäure in einem Glycerinmedium Aceton, Alkohol und flüchtige Säuren. Calciumpyruvinat wird durch Bac. butylicus Fitz unter Bildung von Essigsäure und wenig Ameisensäure vergoren (NEUBERG, ARINSTEIN, *Bio. Z.* **117**, 297). Bei der Spaltung von Brenztraubensäure durch Bact. coli oder Bac. Proteus vulgaris entstehen viel Kohlendioxyd, wenig Wasserstoff, geringe Mengen Methan, Ameisensäure, viel Essigsäure, Spuren Propionsäure, Glykolsäure und wenig Milchsäure (AUBEL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 289; *C.* **1924** II, 2762; vgl. CAMBIER, AU., *C. r.* **175**, 72; AU., SALABARTAN, *C. r.* **180**, 1784; QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **23**, 133). Bei der Vergärung durch Bakterien der Coli-Typhusgruppe werden neben Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasserstoff Acetaldehyd sowie geringe Mengen Acetoin gebildet (DE GRAAFF, LE FÈVRE, *Bio. Z.* **155**, 318; 320; vgl. WAGNER, *Z. Hyg. Inf.-Kr.* **90**, 61; *C.* **1920** III, 100). Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Bact. coli: COOK, STEPHENSON, *Biochem. J.* **22**, 1370, 1371. Vergärung durch Bac. pyocyaneus: ACKLIN, *Bio. Z.* **164**, 336ff. Brenztraubensäure wird durch Milchsäurebakterien und Trockenpräparate daraus nicht vergoren (VIRTANEN, KARSTRÖM, BÄCK, *H.* **151**, 234; NILSSON, SANDBERG, *Bio. Z.* **174**, 106). Verwertung von Brenztraubensäure als Nährstoff für Bact. coli: CAMBIER, AUBEL, *C. r.* **175**, 71; AU., *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 289; *C.* **1924** II, 2767; QUASTEL, STEPHENSON, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 310; QU., ST., *Biochem. J.* **19**, 664; QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **23**, 133; für Bac. pyocyaneus: CAM., AU.; AU.; ACKLIN; QU., ST., WH.; für Bac. prodigiosus: QU., ST.; für Bac. fluorescens: CAM., AU.; AU.; für Streptothrix und Sarcina aurantiaca: READER, *Biochem. J.* **21**, 905. Über die Bedeutung der Brenztraubensäure als Nährstoff für Bakterien vgl. a. QUASTEL, *Biochem. J.* **19**, 641.

Freie Brenztraubensäure wird auch im Sauerstoffstrom durch lebende Ober- und Unterhefe sowie durch Trockenhefe aus Unterhefe zu Acetaldehyd und Kohlendioxyd vergoren (GOTTSCHALK, *Bio. Z.* **140**, 349), während beim Schütteln von Natriumpyruvinat mit Hefe im Sauerstoffstrom nur Kohlendioxyd, nicht aber Acetaldehyd gebildet wird (LIEBEN, *Bio. Z.* **135**, 242). Optimale Wasserstoffionen-Konzentration der carboxylatischen Spaltung durch Hefen und Hefen-Fermentpräparate: HÄGGLUND, AUGUSTSSON, *Bio. Z.* **170**, 117, 123; HÄ., ROSENQUIST, *Bio. Z.* **180**, 61; **181**, 296. Brenztraubensäure wird sowohl in Gegenwart der äquimolekularen Menge Na_2SO_3 als auch in Gegenwart eines Überschusses von Na_2SO_3 oder eines anderen löslichen Sulfits durch lebende Hefen und Hefen-Fermentpräparate vergoren (NEUBERG, REINFURTH, *B.* **53**, 1041); dabei werden bis 100% des theoretisch zu erwartenden Acetaldehyds abgefangen (NEU., REI., *B.* **53**, 1050). Bei der Vergärung von Brenztraubensäure durch Hefe in Gegenwart von Dimedon wird der durch carboxylatische Spaltung entstandene Acetaldehyd als Acetaldomedon (Syst. Nr. 716) fixiert (NEU., REI., *Bio. Z.* **106**, 290). Acetaldehyd erhält man auch, wenn man die Brenztraubensäure-Vergärung in Gegenwart von Tierkohle vor sich gehen läßt (ABDERHALDEN, *Fermentf.* **5**, 114; *C.* **1922** I, 646). Bei der Vergärung durch lebende Hefe sowie durch Hefenmazerationssaft entsteht neben Acetaldehyd Acetoin (E II 1, 870) (HIRSCH, *Bio. Z.* **131**, 182; NEUBERG, v. MAY, *Bio. Z.* **140**, 305; NEU., ROSENTHAL, *B.* **57**, 1440). Die Ausbeute an Acetoin ist größer, wenn die Vergärung von Brenztraubensäure in Gegenwart von zugesetztem Acetaldehyd ausgeführt wird (NEU.,

Ro.). Bei der carboxylatischen Spaltung durch Hefe in Gegenwart von Benzaldehyd wird l-Phenyl-acetyl-carbinol gebildet (NEU., HIRSCH, *Bio. Z.* **115**, 308; vgl. a. NEU., OHLE, *Bio. Z.* **127**, 331). Bilanz der Vergärung von Brenztraubensäure durch lebende Hefe, durch Hefemazerationssaft sowie durch Trockenhefe in Gegenwart von Na_2SO_3: NEU., v. MAY, *Bio. Z.* **140**, 299. Bei der Vergärung von Brenztraubensäure durch Hefemazerationssaft, der keine Selbstgärung zeigt, findet keine Wärmeentwicklung statt (NEU., *Bio. Z.* **152**, 205).

Geschwindigkeit der Vergärung von Brenztraubensäure durch frische Oberhefe und durch mit Äthylen behandelte Oberhefe: NORD, FRANKE, *Protopl.* **4**, 588; *C.* **1929** I, 1357; durch lebende untergärige Hefe bei Gegenwart von Dinatriumphosphat, Lysin oder Glykokoll als Puffer: HAEHN, GLAUBITZ, *H.* **168**, 235, 239; vgl. NEUBERG, SIMON, *H.* **171**, 1; durch lebende Hefe und durch Trockenhefe in Gegenwart von Phosphatpuffer bei verschiedenem p_H: v. EULER, MYRBÄCK, NILSSON, *H.* **144**, 142. Geschwindigkeit der Spaltung durch Trockenhefe in Abwesenheit von Puffern: KOSTYTSCHEW, MEDWEDEW, *H.* **164**, 93. Einfluß von Calciumchlorid, Strontiumchlorid, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid und Cadmiumchlorid auf die Geschwindigkeit dieser Spaltung: KO., ME. Geschwindigkeit der Vergärung durch ausgewaschene und durch nicht ausgewaschene Trockenhefe aus Unterhefe in Gegenwart von Phosphatpuffer bei verschiedenem p_H: v. EU., KARLSSON, *Bio. Z.* **130**, 553; LINDBERG, *Bio. Z.* **132**, 127; v. EU., NI., *H.* **148**, 33; NI., SANDBERG, *Bio. Z.* **174**, 112. Die Geschwindigkeit der Brenztraubensäurespaltung durch ausgewaschene Trockenhefe wird durch Cozymase nicht beeinflußt; verschiedene Gärungsaktivatoren üben aber ihre stimulierende Wirkung nur in Gegenwart von Cozymase aus (v. EU, KA., *Bio. Z.* **130**, 554; L., *Bio. Z.* **132**, 128; vgl. NI., SA., *Bio. Z.* **174**, 114). Geschwindigkeit der Spaltung von Brenztraubensäure-Natriumpyruvinat-Lösungen durch lebende Hefen und Trockenhefen in Gegenwart und in Abwesenheit von Phosphatpuffer bei verschiedenem p_H: HÄGGLUND, AUGUSTSSON, *Bio. Z.* **170**, 104. Geschwindigkeit der Vergärung von Brenztraubensäure durch Acetonhefe in Gegenwart von Kaliumacetat: DANN, QUASTEL, *Biochem. J.* **22**, 254. Glucoside und Phenole hemmen diese Spaltung nicht (D., QU., *Biochem. J.* **22**, 255). Einfluß von Salzen auf die Geschwindigkeit der Vergärung durch Acetonhefe: HARDEN, HENLEY, *Biochem. J.* **15**, 313. Geschwindigkeit der Spaltung von Brenztraubensäure durch Hefenmazerationssäfte bei verschiedenem p_H in Gegenwart von Phosphatpuffer: HÄ., AU., *Bio. Z.* **170**, 122; HÄ., ROSENQVIST, *Bio. Z.* **180**, 63; **181**, 296. Vergleich der Geschwindigkeit der Vergärung von Brenztraubensäure in Gegenwart von Kaliumacetat oder Phosphatpuffer, von Dioxyaceton, Glucose, Fructose und Saccharose durch lebende Hefen und Hefen-Fermentpräparate: NEUBERG, SIMON, *Bio. Z.* **187**, 235ff.; der Vergärung von Brenztraubensäure in Gegenwart von Kaliumacetat und von Glucose durch verschiedene Hefen und Hefen-Fermentpräparate bei p_H 4,8—5: NEU., *Bio. Z.* **180**, 481. Brenztraubensäure wird unter bestimmten Bedingungen durch lebende Hefe und Hefen-Fermentpräparate ebenso schnell oder schneller als Glucose vergoren (NEU., SI., *Bio. Z.* **187**, 229ff.; vgl. HÄGGLUND, AHLBOM, *Bio. Z.* **181**, 158).

Brenztraubensäure wird von Endomyces vernalis (HAEHN, KINTTOF, *B.* **56**, 442; *Wschr. Brau.* **42**, 215, 219; *C.* **1926** II, 49) sowie bei reichlicher Lüftung auch von Brauereihefe (SMEDLEY-MACLEAN, HOFFERT, *Biochem. J.* **17**, 724; **20**, 348) zur Fettbildung verwertet. Wird von Fusarium lini unter Kohlendioxyd-Bildung abgebaut und zur Mycel-Bildung verwendet (WHITE, WILLAMAN, *Biochem. Z.* **22**, 594, 595). Bei der Vergärung von Calciumpyruvinat durch Aspergillus niger bei 26° entsteht Äthylalkohol (WALKER, COPPOCK, *Soc.* **1928**, 808). Durch die Pilze Monilia candida, Oidium lactis, Aspergillus niger mutante, Mucor plumbeus, Mucor Rouxii und Mucor racemosus wird Calciumpyruvinat in Gegenwart und in Abwesenheit von Na_2SO_3 oder $CaSO_3$ unter Bildung von Acetaldehyd und Kohlendioxyd gespalten (NAGAYAMA, *Bio. Z.* **116**, 303). Vergärung von Calciumpyruvinat durch Aspergillus fumaricus: SCHREYER, *Bio. Z.* **202**, 144. Verwertung von Brenztraubensäure als Nährstoff für Mucor stolonifer: NEUBERG, GOTTSCHALK, *Bio. Z.* **154**, 488; für Hefe bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Luft: AUBEL, GENEVOIS, SALABARTAN, *C. r.* **182**, 989. Einfluß von Acetonhefe sowie zerriebenen Weizenkeimlingen und Erbsensamen auf die Oxydation von Kaliumpyruvinat durch Methylenblau: PALLADIN, LOWTSCHINOWSKAJA, ALEXEJEW, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 593, 599; *C.* **1925** I, 1753. Kaliumpyruvinat wird durch einen wäßr. Auszug des Champignons (Psalliota campestris) unter Acetaldehyd- und Kohlendioxyd-Bildung gespalten (PALLADIN, SSABININ, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 1373; *C.* **1925** I, 2014). Über die carboxylatische Spaltung durch Fermente des Erbsen-, Lupinen- und Bohnenmehls vgl. BODNAR, HOFFNER, *Bio. Z.* **165**, 161.

Katalytische Autoxydation von Brenztraubensäure in Gegenwart von tierischen Zellgeweben: WIELAND, *A.* **436**, 235. Einfluß der Temperatur auf die Oxydation durch Rattenmuskulatur: TSUNEYOSHI, *J. Biochem. Tokyo* **7**, 259; *C.* **1927** II, 2079. Über die Umwandlung von Brenztraubensäure in Milchsäure in Gegenwart von Leberbrei vgl. KHOUVINE, AUBEL, CHEVILLARD, *C. r.* **189**, 1102; in Gegenwart von Muskelbrei vgl. UTEWSKI, *Bio. Z.* **215**, 410. In Gegenwart von Na_2SO_3 oder $CaSO_3$ erhält man aus Brenztraubensäure Acetaldehyd bei Einw. von zerkleinertem Hautmuskelschlauch von Ascaris megalocephala (Pferdespulwurm)

(NEUBERG, GOTTSCHALK, *Klin. Wschr.* **2** [1923], 1458), von Leberbrei oder Aceton-Trockenpräparat aus Leber (N., G., *Klin. Wschr.* **2**, 1458; *Bio. Z.* **151**, 175; G., *Bio. Z.* **146**, 585), von Muskelbrei (N., G., *Klin. Wschr.* **2**, 1458; U., *Bio. Z.* **204**, 84) sowie von Hautbrei von Menschen und Meerschweinchen (WOHLGEMUTH, NAKAMURA, *Bio. Z.* **175**, 230). Über das Verhalten in der Leber in vivo vgl. SIMON, AUBEL, *C. r.* **178**, 659; OTANI, *H.* **143**, 230. Brenztraubensäureschwund bei der Einw. von menschlichem Placentagewebe: MAEDA, *Bio. Z.* **143**, 352. Über die Umwandlung von Brenztraubensäure in Glucose im menschlichen Organismus vgl. AU., WURMSER, *C. r.* **177**, 836; über die Umwandlung in Glykogen im isolierten Muskel vgl. MEYERHOF, *B.* **58**, 997; MEY., LOHMANN, MEIER, *Bio. Z.* **157**, 468, 477. Bei gleichzeitiger Fütterung von Brenztraubensäure und inakt. α-Amino-γ-phenyl-buttersäure ist die Ausscheidung von rechtsdrehender α-Acetamino-γ-phenyl-buttersäure beim Hund vermehrt (KNOOP, *Bio. Z.* **127**, 208).

Ausführliche Angaben über das physiologische Verhalten von Brenztraubensäure s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1001. Einfluß von Brenztraubensäure auf die Atmung von Bact. coli: NICOLAI, *Bio. Z.* **179**, 101; auf das Wachstum von anaeroben Bakterien: BERTHELOT, *C. r.* **176**, 1929; *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 326; *C.* **1924** II, 1932; von Spirochäten: BE., SÉGUIN, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 341; *C.* **1924** II, 1933. Einfluß des Pyruvinat-Gehaltes der Nährlösung auf die Leuchtkraft phosphorescierender Bakterien: BE., AMOUREUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 336; *C.* **1924** II, 1933; auf die Toxin-Bildung des Tetanusbacillus: BE., LOISEAU, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 340; *C.* **1924** II, 1933. Einfluß von Brenztraubensäure auf die Spaltung von Lactat durch Acetonhefe (Zymin): PALLADIN, SSABININ, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **10** [1916], 188; *C.* **1925** I, 2314. — Frühtreibende Wirkung auf Pflanzen: BORESCH, *Bio. Z.* **170**, 467. Einfluß des Kaliumsalzes auf die Pflanzenatmung: KLEIN, PIRSCHLE, *Bio. Z.* **176**, 25. — Atmungssteigernde Wirkung auf Gewebezellen: ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* **191**, 265; *C.* **1922** I, 424. Einfluß auf die Atmung fluoridhaltiger Muskulatur: LIPMANN, *Bio. Z.* **196**, 15.

Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung von Brenztraubensäure: J. SCHMIDT in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. II, 1. Teil [Wien 1932], S. 477. — M. KOBEL, C. NEUBERG, ebenda, Bd. IV [Wien 1933], S. 1275, 1278. — A. BÖMER, O. WINDHAUSEN in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, 2. Teil [Berlin 1935], S. 1144. — H. K. BARRENSCHEEN, J. PANY sowie M. STEINER, O. GLEMSER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. I [Leipzig 1941], S. 276, 1055. — M. KOBEL, E. HACKENTHAL, F. B. STRAUB sowie F. WILLE in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. III [Leipzig 1941], S. 2183, 2331, 2581.

Nachweis: Zu den Farbreaktionen mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge, Soda-Lösung oder Ammoniak vgl. WARD, *Soc.* **123**, 2210; SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 478; *C.* **1924** II, 1490; vgl. auch KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 52. Brenztraubensäure gibt mit Nitroprussidnatrium und Piperidin in Wasser sofort Violettfärbung (ACKLIN, *Bio. Z.* **164**, 324). Gibt beim Erhitzen mit Dinaphthyl und konz. Schwefelsäure eine schwach violettblaue Färbung (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 46; *C.* **1922** III, 867). Beim Unterschichten einer mit einigen Tropfen alkoh. Guajakol-Lösung versetzten sehr verd. Lösung mit konz. Schwefelsäure entsteht an der Trennungsfläche ein charakteristischer carminroter Ring (QUASTEL, *Biochem. J.* **18**, 371). Gibt mit einer Lösung von Vanillin in konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die bei Verdünnung mit Wasser über Grün in Blau übergeht (HIGASI, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **1**, 48; *C.* **1928** II, 1678). Gibt mit Pikrinsäure in schwach alkalischer Lösung eine rote bis orangerote Färbung (BRAND, SANDBERG, *J. biol. Chem.* **70**, 389, 390; WEISE, TROPP, *H.* **178**, 128), mit 1.3-Dinitro-benzol und 3.5-Dinitro-benzoesäure schwächere purpurrote bis rotbraune Farbreaktionen (BR., SA.). Zum Nachweis durch Indigo-Bildung schüttelt man eine Emulsion von 5—10 cm³ einer wäßr. Brenztraubensäure-Lösung und einigen Tropfen 2-Nitro-benzaldehyd mit 1—2 ccm konz. Kalilauge und Chloroform aus; der entstandene Indigo geht dabei in die Chloroform-Schicht über (JOHNSON, BAUDISCH, *Am. Soc.* **43**, 2672; vgl. KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 52). Erhitzt man 1 Vol. Brenztraubensäure-Lösung mit 4 Vol. konz. Schwefelsäure und 0,1 Vol. 0,5%iger alkoholischer Carbazol-Lösung 10 Min. im siedenden Wasserbad, so entsteht eine braunrote Färbung; erhitzt man 1 Vol. Brenztraubensäure-Lösung mit 4 Vol. konz. Schwefelsäure 4 Min. im siedenden Wasserbad, fügt nach dem Erkalten 1 Vol. Wasser und 0,1 Vol. 0,5%iger Carbazol-Lösung zu und erhitzt nochmals 10 Min., so erhält man eine grüne Färbung (DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 79). Nachweis durch Überführung in Pyrrol beim Glühen von Ammoniumpyruvinat mit Zinkstaub: VIRTANEN, FONTELL, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **26**, Nr. 10; *C.* **1927** I, 153. Über mikrochemischen Nachweis vgl. BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 105.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 193—194° (korr.) (BERGMANN, MIEKELEY, *A.* **458**, 66), 194° (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 46), das 4-Nitro-phenylhydrazon bei 211—212° (v. AUWERS, HOLLMANN, *B.* **59**, 1299), 220° (CIUSA, RASTELLI, *G.* **52** II, 121), 227° (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 46), das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon $C_9H_8O_6N_4$ bei 216° (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **216**, 496). Isolierung als 4-Nitro-phenylhydrazon: QUASTEL, *Biochem. J.* **18**, 372; als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon: N., K.

Bestimmung. Bestimmung durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung: HATCHER, HILL, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 212; *C.* **1929** III, 157. Brenztraubensäure läßt sich durch Einw. von alkal. Jod-Lösung und Wägung des entstandenen Jodoforms (FERNBACH, SCHOEN, *C. r.* **170**, 765; vgl. KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 52) oder Rücktitration des überschüssigen Jods (1 Mol Brenztraubensäure = 6 Äquivalente Jod) bestimmen (WIELAND, *A.* **436**, 233; W., FRANKE, *A.* **457**, 38; vgl. HA., HI.). Bestimmung durch Oxydation mit überschüssigem Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei 30—40° und Rücktitration des nicht verbrauchten Oxydationsmittels mit 0,1 n-Wasserstoffperoxyd in der Kälte: W., FR., *A.* **457**, 38; vgl. HA., HI. Man reduziert Brenztraubensäure durch Kochen mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung zu Milchsäure und bestimmt diese nach FÜRTH, CHARNASS (vgl. E I 3, 106) (LIEBEN, *Bio. Z.* **135**, 241; vgl. KRISHNA, SREENIVASAYA, *Biochem. J.* **22**, 1169, 1171). Man fällt mit Phenylhydrazin oder besser mit frisch bereitetem 4-Brom-phenylhydrazin in schwach salzsaurer Lösung und titriert das mit Wasser gewaschene Phenylhydrazon bzw. 4-Brom-phenylhydrazon mit Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein (SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 480, 482; *C.* **1924** II, 1490). Colorimetrische Bestimmung mit Nitroprussidnatrium, Ammoniak und Essigsäure: SI., P., *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 479; *C.* **1924** II, 1490; vgl. dazu KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 52; auf Grund der Indigo-Bildung mit 2-Nitrobenzaldehyd in alkal. Lösung: KL., F. Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten nach der Methode von KRISHNA, SREENIVASAYA (s. o.): KR., SR., *Biochem. J.* **22**, 1174; als 2.4-Dinitrophenylhydrazon: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **216**, 495.

*H 612, Z. 22 v. u. statt „Ch. I. **26**" lies „Ch. Z. **26**".*

Salze der Brenztraubensäure (Pyruvinate) und Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution.

$NaC_3H_3O_3$. Adsorption von Natriumpyruvinat aus wäßr. Lösung an aktive Kohle FROMAGEOT, WURMSER, *C. r.* **179**, 973. Kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von in wäßr. Natriumpyruvinat-Lösung suspendierter aktiver Kohle: FRO., *C. r.* **179**, 1405. — $AgC_3H_3O_3$. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **39**, 397. — $Pb(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Magnetische Suszeptibilität: P. — $UO_2(C_3H_3O_3)_2 + xH_2O$. Dunkelbraune krystallinische Krusten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 251). — Eisen(II)-salz. Colorimetrische Untersuchungen über die Festigkeit der Komplexbindungen in Lösungen verschiedener Acidität: FRANKE, *A.* **475**, 39.

Parabrenztraubensäure $C_6H_8O_6$ (H 612). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von 1 Mol alkoholfreiem Natriumäthylat auf Brenztraubensäureäthylester in Äther (ADICKES, *B.* **59**, 2530). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Wasser bei 25°: HUGHES, WATSON, *Soc.* **1929**, 1953.

Säure $C_{15}H_{14}O_{10}$. *B.* In geringer Menge neben α-Oxo-β-dimethylaminomethyl-butyrolacton bzw. α-Oxo-β-piperidinomethyl-butyrolacton beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Brenztraubensäure, Dimethylamin-hydrochlorid bzw. Piperidin-hydrochlorid und 35%iger Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1111 Anm.). — Zersetzt sich bei ca. 225° unter Braunfärbung. Schwer löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist schwer löslich.

Derivate der Brenztraubensäure.

α-Chlor-propionsäure-α-sulfonsäure, α-Chlor-α-sulfo-propionsäure $C_3H_5O_5ClS = HO_3S\cdot CCl(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Einleiten von 1 Mol Schwefeltrioxyd in dl-α-Chlorpropionsäure und Erhitzen des Reaktionsgemischs auf 170° (BACKER, MOOK, *Bl.* [4] **43**, 544). Das Bariumsalz entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen des Bariumsalzes der α-Sulfopropionsäure mit Bariumchlorat und überschüssiger Salzsäure im Rohr (B., M.). — Hygroskopische Krystalle mit $1H_2O$. F: 93—94° (B., M.). — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in die opt.-akt. Komponenten spalten (B., M.). — $K_2C_3H_3O_5ClS$. Prismen (B., M.). — $BaC_3H_3O_5ClS + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 25° 2,88 g wasserfreies Salz (B., *Ph. Ch.* **130**, 182; B., M.). — $Tl_2C_3H_3O_5ClS$. Nadeln (B., M.).

b) Linksdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inakt. α-Chlor-α-sulfo-propionsäure mit Hilfe von Strychninacetat (BACKER, MOOK, *Bl.* [4] **43**, 547). — Rotationsdispersion: B., M., *Bl.* [4] **43**, 543, 548. — Racemisiert sich auch beim Erhitzen auf 100° nicht (B., M., *Bl.* [4] **43**, 549). — Neutrales Natriumsalz. Rotationsdispersion: B., M., *Bl.* [4] **43**, 543, 548. — Strychninsalz. $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_3H_5O_5ClS$. Nadeln mit 4 oder 5 H_2O (aus Wasser) (B., M., *Bl.* [4] **43**, 547).

α-Brom-propionsäure-α-sulfonsäure, α-Brom-α-sulfo-propionsäure $C_3H_5O_5BrS$ = $HO_3S\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Beim Erhitzen eines vorher mit Eis gekühlten äquimolekularen Gemischs von α-Brom-propionsäure und Schwefeltrioxyd auf 100° oder besser beim Erhitzen von α-Sulfo-propionsäure mit überschüssigem Brom in Bromwasserstoffsäure auf 85° im Rohr (BACKER, MOOK, *Bl.* [4] **43**, 545). — Hygroskopische Krystalle mit $1H_2O$. F: 105—110° B., M.). — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in die opt.-akt. Komponenten spalten (B., M.). — $K_2C_3H_3O_5BrS$. Nadeln. — $BaC_3H_3O_5BrS + 3H_2O$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 25° 4,36 g wasserfreies Salz (B., *Ph. Ch.* **130**, 182; B., M.). — $Tl_2C_3H_3O_5BrS$. Nadeln (B., M.).

b) Linksdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Strychnin (BACKER, MOOK, *Bl.* [4] **43**, 548). — Rotationsdispersion: B., M., *Bl.* [4] **43**, 543, 548. — Neutrales Natriumsalz. Rotationsdispersion: B., M., *Bl.* [4] **43**, 543, 548. — Strychninsalz $2C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_3H_5O_5BrS + 6H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

α-Oxy-propionsäure-α-phosphonsäure, α-Oxy-α-phosphono-propionsäure, α-Phosphono-milchsäure $C_3H_7O_6P$ = $(HO)_2OP\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von 1 Mol Phosphortrichlorid auf Brenztraubensäure, Zufügen von Eisessig, weiteres Stehenlassen des Reaktionsproduktes und Eingießen in Wasser (BERNTON, *B.* **58**, 662). — Hygroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 165—170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäure, unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. Läßt sich mit Thymolphthalein als Indicator als dreibasische Säure titrieren. Dissoziationskonstante k: ca. $1,62\times10^{-2}$. — $Mn_3(C_3H_4O_6P)_2 + 3H_2O$. — Salze mit Anilin, p-Toluidin und Phenylhydrazin s. bei diesen Verbindungen.

α-Oximino-propionsäure, α-Isonitroso-propionsäure, Brenztraubensäure-oxim $C_3H_5O_3N$ = $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (H 615). *B.* Aus der Natriumdisulfit-Verbindung der Brenztraubenhydroxamsäure (S. 404) beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure auf 50° unter Durchleiten von Luft (GASTALDI, *G.* **53**, 639). Bei der Hydrolyse von Oxy-methyl-glyoxim (S. 405) mit 20%iger Salzsäure (PONZIO, *G.* **56**, 704). — Prismen (aus Wasser). F: 179° (Zers.) (P.), 181° (Zers.) (G.). — Beginnt beim Erhitzen mit Wasser entgegen der Angabe von HANTZSCH (*B.* **24**, 50) bei 80° sich zu zersetzen (G.). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in verdünnter schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 7—10° dl-Alanin (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 41; *C.* **1926** I, 1794). dl-Alanin entsteht auch bei der phytochemischen Reduktion von Brenztraubensäure-oxim durch gärende Hefe (MAURER, *Bio. Z.* **189**, 217).

Salze: AYMARETTO, *G.* **57**, 652. — $NaC_3H_4O_3N$. Prismen. — $Cu(C_3H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln. Wird bei 100° unter Wasserabgabe dunkler. Unlöslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalilaugen mit dunkelblaugrüner Farbe. — $Cu(OH)(C_3H_4O_3N)$. Hellgrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, löslich in wäßr. Ammoniak mit blauer Farbe. — $Co(C_3H_4O_3N)_2 + 3H_2O$. Rosagelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, in verd. Mineralsäuren und in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Ammoniak mit rotbrauner und in Natronlauge mit dunkelblauer Farbe. — $Ni(C_3H_4O_3N)_2 + 2H_2O$. Blaue Prismen. Unlöslich in Wasser, in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Eisessig und in verd. Mineralsäuren; leicht löslich in Ammoniak mit violettgrüner Farbe und in Alkalilaugen mit smaragdgrüner Farbe.

Brenztraubensäure-semicarbazon $C_4H_7O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 219). F: 216° (KLEIN, FUCHS, *Bio. Z.* **213**, 51). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Aceton und Essigester (KL., F.). — Gibt beim Erhitzen mit einer essigsauren Lösung von 4-Nitro-phenylhydrazin auf dem Wasserbad Brenztraubensäure-[4-nitro-phenylhydrazon] (KOSTYTSCHEW, SOLDATENKOW, *H.* **176**, 290).

Aminoguanidin-Derivat der Brenztraubensäure, Brenztraubensäure-guanylhydrazon $C_4H_8O_2N_4$ = $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Trimeres Brenztraubensäure-guanylhydrazon $(C_4H_8O_2N_4)_3$ (H 616). *B.* Beim Umkrystallisieren von salpetersaurem Brenztraubensäure-guanylhydrazon aus Wasser (WALKER, COPPOCK, *Soc.* **1928**, 806).

Brenztraubensäure-thiosemicarbazon $C_4H_7O_2N_3S$ = $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$. Geht beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge in 5-Oxo-3-thion-6-methyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin über (BOUGAULT, DANIEL, *C. r.* **186**, 1217).

Brenztraubensäuremethylester, Methylpyruvat $C_4H_6O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 616). *B.* Aus Methyllactat bei längerem Durchleiten von Luft in der Wärme (SIMON, *C. r.* **175**, 490; S., PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 416; *C.* **1924** II, 1457), beim Leiten des Dampfes mit überschüssigem Sauerstoff über Vanadiumpentoxyd bei ca. 140° oder besser beim Leiten des überhitzten Dampfes mit Luft oder Sauerstoff über Vanadiumpentoxyd bei 250—300°

(C. H. BOEHRINGER Sohn, D. R. P. 447838; *Frdl.* **15**, 382). — Kp_{15}: 53° (S., P.). — Phenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2$. F: 96° (S., P.).

α-Diazo-propionsäure-methylester $C_4H_6O_2N_2 = N\vdots N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H **25**, 115). *B.* Zur Bildung aus salzsaurem dl-Alaninmethylester nach CURTIUS, LANG (*J. pr.* [2] **44** [1891], 559) vgl. BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 404, 411.

Brenztraubensäureäthylester, Äthylpyruvat $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H **616**; E I 219). *B.* Bei längerem Durchleiten von Luft durch Äthyllactat, am besten bei 100° (SIMON, *C. r.* **175**, 490; S., PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 415; *C.* **1924** II, 1457). Beim Leiten von Äthyllactat-Dampf mit überschüssigem Sauerstoff über Vanadiumpentoxyd bei ca. 155° oder von überhitztem Äthyllactat-Dampf, eventuell gemischt mit Luft oder Sauerstoff, über Vanadiumpentoxyd bei 250—300° (C. H. BOEHRINGER Sohn, D. R. P. 447838; *Frdl.* **15**, 382). — *Darst.* Man kocht 5 Tle. Brenztraubensäure mit 100 Tln. absol. Alkohol und 2 Tln. alkoh. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß, fügt dann 60 Tle. Benzol zu und destilliert das ternäre Gemisch Wasser-Alkohol-Benzol mit Hilfe eines 1,50 m langen Aufsatzes langsam ab (BÖESEKEN, FELIX, *B.* **62**, 1315). — Kp: 155°; Kp_{42}: 69—71° (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1953); Kp_{23}: 68° (S., P.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 605 kcal/Mol (ROTH, zit. bei WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 209).

Geschwindigkeit der Verseifung in alkalischer, saurer und neutraler wäßriger Lösung bei 25°: SKRABAL, PFAFF, AIROLDI, *M.* **45**, 151. Bei der Einw. von 1 Mol alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther entstehen parabrenztraubensaures Natrium und andere Produkte (ADICKES, *B.* **59**, 2530). Brenztraubensäureäthylester liefert bei längerem Erhitzen mit l-Menthol und Natrium auf 130—140° neben harzigen Produkten Brenztraubensäure-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2052). Gibt beim Kochen mit 4-Methyl-1.1-bis-oxymethyl-cyclohexan in absol. Alkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff die Verbindung $CH_3\cdot CH{<}{CH_2-CH_2 \atop CH_2-CH_2}{>}C{<}{CH_2\cdot O \atop CH_2\cdot O}{>}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 2847) (BÖESEKEN, FELIX, *B.* **62**, 1315). Reagiert mit $^1/_2$ Mol Guanidin in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur unter Bildung von N.N′-Dipyruvyl-guanidin (GARINO, DAGNINO, *G.* **57**, 333). Liefert beim Erhitzen mit 3.4-Dimethoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol und Kochen des entstandenen öligen Hydrazons mit alkoh. Salzsäure 5.6-Dimethoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 3351) (PERKIN, RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 360).

Phenylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2$. F: 116° (SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 415; *C.* **1924** II, 1457), 118° (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1953).

E I 220, Z. 2—3 v. o. statt „4.5-Dioxo-2-methyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester" lies „4-Äthoxy-5-oxo-2-methyl-dihydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester".

α-Oximino-propionsäure-äthylester, Brenztraubensäure-äthylester-oxim $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 617; E I 220). *B.* Aus Brenztraubensäureäthylester beim Behandeln mit 1 Mol Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser (PONZIO, RUGGERI, *G.* **55**, 456). — Blättchen (aus Ligroin). F: 100°. — Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in Methanol + Alkohol Brenztraubenhydroxamsäure-oxim.

α-Diazo-propionsäure-äthylester $C_5H_8O_2N_2 = N\vdots N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H **25**, 115). *B.* Zur Bildung aus salzsaurem dl-Alaninäthylester nach CURTIUS, MÜLLER (*B.* **37** [1904], 1269) vgl. BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 404, 413.

Brenztraubensäurebutylester, Butylpyruvat $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyllactat bei längerem Durchleiten von Luft bei 180° (SIMON, *C. r.* **175**, 490; S., PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 416; *C.* **1924** II, 1457). — Kp_{12}: 75—76°; D_4^{19}: 0,9990 (S., P.). — Phenylhydrazon $C_{13}H_{18}O_2N_2$. F: 64° (S., P.).

α-Oximino-propionsäure-butylester, Brenztraubensäure-butylester-oxim $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. F: 94° (SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 415; *C.* **1924** II, 1457). Flüchtig mit Wasserdampf. Wohlriechend.

Brenztraubensäure-[β.β.β-trichlor-tert.-butylester] $C_7H_9O_3Cl_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C(CCl_3)(CH_3)_2$. Toxische Wirkung beim Kaninchen: LOEWY, WOLFFENSTEIN, *Ar. Pth.* **79** [1916], 332.

Brenztraubensäureisoamylester, Isoamylpyruvat $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 618). *B.* Bei längerem Durchleiten von Luft durch siedendes Isoamyllactat (SIMON, *C. r.* **175**, 490; S., PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6** [1924], 416).

Brenztraubensäure-[γ-propyl-n-hexylester] $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brenztraubensäure und γ-Propyl-n-hexylalkohol beim Erhitzen auf 140—145° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 395). — Kp_{20}: 140—145°.

Semicarbazon $C_{13}H_{25}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Blättchen (aus Benzin + Alkohol). F: 116—117° (LOCQUIN, SUNG, *C. r.* **174**, 1713; S., *A. ch.* [10] **1**, 395). Leicht löslich in Alkohol.

Brenztraubensäure-tetrahydrogeranylester $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 618). *B.* Aus Brenztraubensäure und Tetrahydrogeraniol beim Erhitzen auf 140° (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 397).

Semicarbazon $C_{14}H_{27}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 618). Blättchen (aus Benzin oder Methanol). F: 121° bei langsamem Erhitzen (SUNG, *A. ch.* [10] **1**, 397).

Brenztraubensäure-phytylester $C_{23}H_{42}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phytol und Brenztraubensäure in Chloroform bei Zimmertemperatur (F. G. FISCHER, LÖWENBERG, *A.* **475**, 198).

Semicarbazon $C_{24}H_{45}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{39}$. Nadeln (aus Methanol). F: 72—75° (F. G. FISCHER, LÖWENBERG, *A.* **475**, 198).

Monobrenztraubensäureester des Glycerins $C_6H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ (H 619). Die Salze werden von BRIGL, SCHÜTZE, HARTUNG (*A.* **476**, 219) als Salze der 2-Methyl-4-oxymethyl-1.3-dioxa-cyclopentan-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2889) oder der 2-Methyl-1.3-dioxa-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 2889) erkannt.

Brenztraubensäure-ureid (?) $C_4H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (?). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt. — *B.* Aus der Verbindung

$$\begin{array}{l} HO \cdot C(CH_3) \cdot NH \\ HO \cdot O \cdot CH \text{——} NH \end{array} \!\!> CO \text{ oder } \begin{array}{l} HO \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot NH \\ HO\ CH \text{——} NH \end{array} \!\!> CO$$

(Syst. Nr. 3636) beim Erwärmen mit Wasser (SEEKLES, *R.* **46**, 81). — Asbestähnliche Krystalle. F: 167°.

N.N'-Dipyruvyl-guanidin $C_7H_9O_4N_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH)_2C:NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 2 Mol Brenztraubensäureäthylester und 1 Mol Guanidin in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (GARINO, DAGNINO, *G.* **57**, 333). — Krystalle (aus Wasser, Methanol oder Alkohol). F: 122° unter Braunfärbung. Unlöslich in Petroläther und Aceton, sehr schwer löslich in Äther, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol und Wasser. — Wird durch Wasser teilweise zersetzt.

Brenztraubensäure-nitril, Acetylcyanid $C_3H_3ON = CH_3 \cdot CO \cdot CN$ (H 620; E I 221). *B.* Beim Erwärmen von Kupfer(I)-cyanid mit Acetylbromid im offenen Gefäß (TSCHELINZEW, SCHMIDT, *B.* **62**, 2211; Ж. **61**, 1996). — D_4^{20}: 0,9745. n_D^{20}: 1,3743. [KOBEL]

Brenztraubenhydroxamsäure, Acetylformhydroxamsäure, N-Pyruvyl-hydroxylamin $C_3H_5O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Wasser bestimmt (GASTALDI, STRATTA, *G.* **55**, 840). — *B.* Man erhält das Natrium-Kupfer-Doppelsalz aus der Disulfitverbindung (S. 405) durch Lösen in einer gesättigten Kupferacetat-Lösung bei 30—40° und Versetzen des Filtrats bei Zimmertemperatur mit 20%iger Natronlauge; bei der Zersetzung des Salzes durch verd. Schwefelsäure entsteht neben monomerer auch dimere Brenztraubenhydroxamsäure (s. u.) (G., STR., *G.* **55**, 837, 840). — Tafeln (aus Äther). F: 106° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Methanol und Alkohol, löslich in heißem Äther, sehr schwer löslich in heißem Benzol. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: G., STR. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18° (aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung berechnet): 4×10^{-7}. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Gibt mit Kupferacetat-Lösung eine dunkelgrüne Färbung. — $Na_2C_3H_3O_3N + CuC_3H_3O_3N + 4{,}5H_2O$. Grünlichgraue Blättchen. Beginnt beim Erhitzen auf 115° Wasser abzugeben und ist nach längerem Erhitzen auf 150° wasserfrei; die Farbe wird dabei stärker grün. Explodiert beim Erhitzen auf ca. 230°. Löslich in Wasser mit bläulicher Färbung; unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: G., STR. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 18°: G., STR. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch, zersetzt sich beim Aufbewahren sowie bei Einw. von Wasser oder Säuren. — $K_2C_3H_3O_3N + CuC_3H_3O_3N + 2{,}5H_2O$. *B.* Man löst die Disulfit-Verbindung (S. 405) in einer gesättigten Kalium-acetat-Lösung bei 40—50° und versetzt nacheinander mit Kupferacetat-Lösung und 15%iger Kalilauge (G., STR., *G.* **55**, 838). Hellgrünlichgraue Blättchen. Explodiert beim Erhitzen auf ca. 200°. Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: G., STR. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: G., STR. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. — $BaC_3H_3O_3N + CuC_3H_3O_3N + 4{,}5H_2O$. *B.* Aus dem entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalz und Bariumchlorid (G., STR., *G.* **54**, 839). Krystalle. Verliert beim Erhitzen auf 115° 1,5 Mol Wasser, den Rest bei 150° und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Sehr schwer löslich in Wasser.

Phenylhydrazon $C_9H_{11}O_2N_3$. F: 178—179° (Zers.) (GASTALDI, *G.* **53**, 640; G., STRATTA, *G.* **55**, 840, 841).

Dimere Brenztraubenhydroxamsäure $(C_3H_5O_3N)_2$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Wasser bestimmt (GASTALDI, STRATTA, *G.* **55**, 841). — *B.* Entsteht neben

monomerer Brenztraubenhydroxamsäure aus dem Natrium-Kupfer-Doppelsalz der Brenztraubenhydroxamsäure beim Zersetzen mit verd. Schwefelsäure (G., STR., G. 55, 840). — Krystallpulver (aus Methanol + Äther). F: 137° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Methanol und Alkohol, unlöslich in heißem Äther, Ligroin, Benzol und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert sauer.

α-Oxy-α-sulfo-propionhydroxamsäure $C_3H_7O_6NS = CH_3 \cdot C(OH)(SO_3H) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. — Natriumsalz, Disulfitverbindung der Brenztraubenhydroxamsäure $NaC_3H_6O_6NS + H_2O$. *B.* Bei längerem Behandeln von α-Chlor-α-isonitrosoaceton (S. 406) mit schwefligsaurer Natriumdisulfit-Lösung von ca. 25° (GASTALDI, BRAUNIZER, G. 52 I, 311; G., G. 53, 638). Prismen (aus verd. Alkohol), die an der Luft verwittern (G., G. 53, 639). Gibt das Krystallwasser auch bei längerem Aufbewahren im Exsiccator nicht vollständig ab (G., G. 53, 639). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 65—70° (G., G. 53, 639). Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure auf 50° unter Durchleiten von Luft Brenztraubensäureoxim (G., G. 53, 639). Bei Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in essigsaurer Lösung entsteht Brenztraubenhydroxamsäureoxim (s. u.) (G., G. 54, 215). Beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Gegenwart von Essigsäure oder Salzsäure auf 40—50° erhält man 2-Methyl-chinoxalon-(3) (G., G. 53, 640). Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei 40° entsteht das Phenylhydrazon der Brenztraubenhydroxamsäure (Syst. Nr. 2048) (G., BR.; G., G. 53, 640). Gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung (G., G. 53, 639).

α-Oximino-propionhydroxamsäure, Brenztraubenhydroxamsäure-oxim (α'-Oxy-α-methyl-glyoxim) $C_3H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form (H 620). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Wasser bestimmt (GASTALDI, STRATTA, G. 55, 842). — *B.* Aus α'-Chlor-α-methyl-glyoxim (S. 407) in Alkohol beim Behandeln mit schwefligsaurer Natriumdisulfit-Lösung bei 35—40° (G., G. 54, 223) oder mit Alkaliacetat oder Ammoniumacetat in Gegenwart von verd. Essigsäure (PONZIO, RUGGERI, G. 55, 456). Bei der Einw. von Hydroxylamin auf α-Oximino-propionsäureäthylester in Methanol + Alkohol (Po., R.; Po., DE PAOLINI, G. 57, 636 Anm. 9). Aus der Natriumdisulfit-Verbindung der Brenztraubenhydroxamsäure (s. o.) beim Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in essigsaurer Lösung auf 40—50° (G., G. 54, 215). — Nadeln (aus Wasser oder Essigester). F: 161° (Zers.) (G., G. 54, 216); bei der von WHITELEY (*Soc.* 77 [1900], 1046) durch Einw. von Hydroxylamin und Ammoniak auf Brenztraubensäureäthylester dargestellten und aus Äther umkrystallisierten Verbindung vom F: 143° (vgl. H 621) scheint es sich um eine isomere Form zu handeln (G., G. 54, 215 Anm. 4); die nach WHITELEY dargestellte Verbindung schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser ebenfalls bei 161° (G., G. 54, 216). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin (Po., R., G. 55, 457). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 18°: G., STR., G. 55, 842. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (berechnet aus der elektrischen Leitfähigkeit in Wasser) bei 18°: $4,7 \cdot 10^{-8}$ (G., STR., G. 55, 842). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Lösung unter Kühlung eine Verbindung $C_6H_{11}O_6N_3$ (S. 406) (Po., DE PA., G. 57, 636). Bei der Einw. von 20%iger Salzsäure erhält man α-Oximino-propionsäure (Po., G. 56, 704). Mit Acetanhydrid bildet sich α-Oxy-α.β-bis-acetoximino-propan (Po., G. 56, 702). Beim Lösen in einer essigsauren Natriumacetat-Lösung und Zufügen von Benzoylchlorid erhält man α-Oxy-β-oximino-α-benzoyloximino-propan (Po., G. 56, 703; Po., DE PA., G. 57, 645). Bei der Einw. von Benzoylchlorid bei 100° entsteht α-Oxy-α.β-bis-benzoyloximino-propan (Po., G. 56, 703). — Die wäßr. Lösung gibt mit Nickelacetat eine dunkelrote Färbung (G., G. 54, 216). — $NaC_3H_5O_3N_2 + C_3H_6O_3N_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (Po., R., G. 55, 457). — $KC_3H_5O_3N_2 + C_3H_6O_3N_2$. Nadeln (aus Wasser). Explodiert beim Erhitzen auf ca. 115° (Po., R., G. 55, 457). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_3H_6O_3N_2 + CuCl_2$. Graugrünes Krystallpulver. Zersetzt sich an der Luft (Po., G. 56, 702). — $(NH_4)_2[Cu(C_3H_4O_3N_2)_2] + 4H_2O$. Hellbraune Prismen (aus Wasser). Gibt beim Erhitzen, auch in wäßr. Lösung, Ammoniak ab (Po., R., G. 55, 461). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — $Na_2[Cu(C_3H_4O_3N_2)_2]$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Po., R., G. 55, 461). — $Na_2[Cu(C_3H_4O_3N_2)_2] + 7H_2O$. Rotbraune Prismen (aus verd. Alkohol) (Po., R., G. 55, 461). — $K_2[Cu(C_3H_4O_3N_2)_2] + H_2O$. Löslich in Wasser, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Po., R., G. 55, 461; 548). — $K_2[Cu(C_3H_4O_3N_2)_2] + 4H_2O$. Hellbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Gibt bei 100° 3 Mol Wasser ab (Po., R., G. 55, 461). — $(NH_4)_2[CO(C_3H_4O_3N_2)_2] + 2H_2O$. Hellbraune Prismen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Po., R., G. 55, 462). — $2C_3H_6O_3N_2 + NiCl_2 + H_2O$. Grüne Prismen. Löslich in Wasser unter Zersetzung (Po., G. 56, 702). — $2C_3H_6O_3N_2 + NiSO_4$. Hellblaues Krystallpulver (Po., G. 56, 702). — $(NH_4)_2[Ni(C_3H_4O_3N_2)_2] + 4H_2O$. Orangegelbe Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (Po., R., G. 55, 460). Spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab. — $Na_2[Ni(C_3H_4O_3N_2)_2] + H_2O$. Orangegelb. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 150°, ohne vorher Krystallwasser

abgegeben zu haben (Po., R., *G.* **55**, 459, 460). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2[Ni(C_3H_4O_3N_2)_2] + 2H_2O$. Bei Zimmertemperatur beständig (Po., R., *G.* **55**, 459). — $Na_2[Ni(C_3H_4O_3N_2)_2] + 4H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Geht beim Erhitzen auf 100° in das Monohydrat über (Po., R., *G.* **55**, 459). — $Na_2[Ni(C_3H_4O_3N_2)_2] + 12H_2O$. Rote Prismen (aus Wasser). Geht beim Erhitzen auf 100° in das Monohydrat über (Po., R., *G.* **55**, 459). — $K_2[Ni(C_3H_4O_3N_2)_2]$. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Po., R., *G.* **55**, 460). — $K_2[Ni(C_3H_4O_3N_2)_2] + 3H_2O$. Rote Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (Po., R., *G.* **55**, 460). Gibt das Krystallwasser bei 105° ab. — $Ni[Ni(C_3H_4O_3N_2)_2] + 4H_2O$. Rotbraune Mikrokrystalle. Gibt bei 100° 3 Mol Krystallwasser ab (Po., R., *G.* **55**, 457). Bildet kolloidale Lösungen. Verändert sich beim Aufbewahren.

Verbindung $C_8H_{11}O_6N_3$. Konstitution: Ponzio, de Paolini, *G.* **57**, 634. — *B.* Aus α'-Oxy-α-methyl-glyoxim beim Behandeln mit Brom in Lösung unter Kühlung (Po., de Pa., *G.* **57**, 636). — Nadeln (aus Äther oder Essigester). Schmilzt zwischen 122° und 135° je nach der Art des Erhitzens. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Eisessig und Ameisensäure: Po., de Pa. Unlöslich in heißem Chloroform, Benzol und Ligroin, schwer löslich in kaltem Äther und Essigester, löslich in kaltem Alkohol und Aceton. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. — Liefert bei längerem Erwärmen mit Wasser sowie beim Behandeln mit verd. Natronlauge α'-Oxy-α-methyl-glyoxim und α-Oximino-propionsäure. Mit alkoh. Salzsäure entstehen α'-Oxy-α-methylglyoxim und α-Oximino-propionsäure-äthylester. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erhält man ein Dibenzoat $C_{20}H_{19}O_8N_3$ [Nadeln; F: 151° (Zers.); löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin]. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entsteht α-Oximino-propionsäure-anilid. — $AgC_8H_{10}O_6N_3$. Krystallpulver. Ist beim Aufbewahren am Licht und beim Kochen mit Wasser beständig. — $Cu(C_8H_{10}O_6N_3)_2$. Hellblaues Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser; unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Beständig gegen verd. Schwefelsäure; löslich in verd. Ammoniak mit blauvioletter Farbe.

α-Oxy-α.β-bis-acetoximino-propan, Diacetat des α'-Oxy-α-methyl-glyoxims $C_7H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus α'-Oxy-α-methyl-glyoxim beim Behandeln mit Acetanhydrid (Ponzio, *G.* **56**, 702). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 96—98°. Löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. Leicht löslich in lauwarmem Wasser mit saurer Reaktion; die wäßr. Lösung zersetzt sich bei längerem Erwärmen.

α-Semicarbazono-propionhydroxamsäure, Brenztraubenhydroxamsäure-semicarbazon $C_4H_8O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus der Natriumdisulfit-Verbindung der Brenztraubenhydroxamsäure beim Behandeln mit Semicarbazid-hydrochlorid in salzsaurer oder essigsaurer Lösung (Gastaldi, *G.* **54**, 216). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 200° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in heißem Äther, Petroläther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

α-Thiosemicarbazono-propionhydroxamsäure, Brenztraubenhydroxamsäure-thiosemicarbazon $C_4H_8O_2N_4S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus der Natriumdisulfit-Verbindung der Brenztraubenhydroxamsäure beim Behandeln mit Thiosemicarbazid in essigsaurer Lösung (Gastaldi, *G.* **54**, 217). — Krystalle mit $^2/_3 H_2O$ (aus Wasser). F: 185° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in heißem Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin; löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

α-Semicarbazono-propionhydroxamsäure-acetat $C_6H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N: C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Brenztraubenhydroxamsäure-semicarbazon beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (Gastaldi, *G.* **54**, 217). — Prismen (aus Wasser). F: 170° (Zers.).

Brenztraubenhydroximsäurechlorid, α-Chlor-α-oximino-aceton, α-Chlor-α-isonitroso-aceton $C_3H_4O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl:N \cdot OH$ (H 620). *B.* Neben Chlorpikrin beim Behandeln von Aceton mit Salzsäure und Salpetersäure unterhalb 50° (Boyd, *J. Soc. chem. Ind.* **44**, 222T; *C.* **1925** II, 391). Bei der Einw. von überschüssigem Nitrosylchlorid auf Aceton in Tetrachlorkohlenstoff, Äther oder ohne Lösungsmittel unter Kühlung (Rheinboldt, Schmitz-Dumont, *A.* **444**, 118; *B.* **61**, 32) sowie auf Isonitrosoaceton in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (Rh., Schm.-D., *A.* **444**, 133). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 105—106° (Rh., Schm.-D., *A.* **444**, 118). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefel-

kohlenstoff und Ligroin (RH., SCHM.-D., *A.* **444**, 118). — Läßt man auf α-Chlor-α-isonitroso-aceton 40%ige, mit schwefliger Säure gesättigte Natriumdisulfit-Lösung einwirken, so erhält man die Natriumdisulfit-Verbindung des α-Chlor-α-isonitroso-acetons (s. u.); bei längerer Einw. entsteht die Natriumdisulfit-Verbindung der Brenztraubenhydroxamsäure (S. 404) (GASTALDI, BRAUNIZER, *G.* **52** I, 311; G., *G.* **53**, 638). — Schmeckt beißend scharf und reizt die Schleimhäute (RH., SCHM.-D., *A.* **444**, 118). Reizwirkung auf die Haut von Menschen und Hunden: HANZLIK, TARR, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226; *C.* **1920** I, 510. — Die Farbreaktion mit Eisenchlorid tritt erst nach längerem Aufbewahren auf (RH., SCHM.-D., *A.* **444**, 119).

α-Oxy-α-sulfo-propionhydroximsäurechlorid $C_3H_6O_5NClS = CH_3\cdot C(OH)(SO_3H)\cdot CCl{:}N\cdot OH$. — Natriumsalz, Disulfitverbindung des α-Chlor-α-isonitroso-acetons $NaC_3H_5O_5NClS$. *B.* Aus α-Chlor-α-isonitroso-aceton bei kürzerer Einw. von 40%iger, mit schwefliger Säure gesättigter Natriumdisulfit-Lösung (GASTALDI, BRAUNIZER, *G.* **52** I, 311). Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft sowie beim Lösen in Wasser.

α-Oximino-propionhydroximsäurechlorid, α'-Chlor-α-methyl-glyoxim $C_3H_5O_2N_2Cl = CH_3\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CCl{:}N\cdot OH$ (H 621). *B.* Aus Methylglyoxim bei kurzer Einw. von Chlor in Chloroform (PONZIO, RUGGERI, *G.* **53**, 709). — Nadeln (aus Toluol). F: 188—189° (P., *G.* **51** II, 223 Anm. 2). Fast unlöslich in kaltem Toluol (P.). — Die Lösung in Äther liefert beim Behandeln mit Soda-Lösung Diacetylfuroxan-dioxim (Syst. Nr. 4562) (P., R., *G.* **53**, 709). Beim Behandeln mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak unter Kühlung erhält man α-Oximino-propionamidoxim (s. u.) (P., R., *G.* **52** I, 296). Läßt man auf α'-Chlor-α-methyl-glyoxim in Alkohol eine schwefligsaure Natriumdisulfit-Lösung einwirken, so entsteht Brenztraubenhydroxamsäureoxim (GASTALDI, *G.* **54**, 223); dieselbe Verbindung erhält man bei der Einw. von Alkaliacetat oder Ammoniumacetat in verd. Essigsäure (P., R., *G.* **55**, 456). Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad bildet sich α-Chlor-α-oximino-β-benzoyloximino-propan (AVOGADRO, VIANELLO, *G.* **56**, 730). — $Ni(C_3H_4O_2N_2Cl)_2$. Weinrote Blättchen. Schwärzt sich beim Erhitzen auf etwa 200° ohne zu schmelzen (P., *G.* **51** II, 223). Unlöslich in Wasser und in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln.

α'-Chlor-α-methyl-glyoxim-α-methyläther $C_4H_7O_2N_2Cl = CH_3\cdot C({:}N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CCl{:}N\cdot OH$ (?). *B.* Aus α-Methyl-glyoxaldioxim-α-methyläther (?) (E II 1, 823) beim Behandeln mit Chlor in Chloroform (AVOGADRO, TAVOLA, *G.* **55**, 326). — Blättchen (aus Petroläther). F: 49°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Petroläther, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln in der Kälte.

Brenztraubenhydroximsäurebromid, α-Brom-α-oximino-aceton, α-Brom-α-iso-nitroso-aceton $C_3H_4O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot CBr{:}N\cdot OH$ (H 621). *B.* Aus Aceton beim Behandeln mit salpetriger Säure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Bromwasserstoffsäure (STEINKOPF, MIEG, HEROLD, *B.* **53**, 1147). — Krystalle (aus Benzol). F: 123—125°.

α-Oximino-propionamidoxim, α'-Amino-α-methyl-glyoxim $C_3H_7O_2N_3 = CH_3\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf ms-Nitroso-ms-nitroacetylacetonmonoxim (PONZIO, RUGGERI, *G.* **52** I, 296) sowie auf ms-Nitroso-ms-nitro-benzoylaceton-monoxim (P., *G.* **52** II, 153). Aus α'-Chlor-α-methyl-glyoxim beim Behandeln mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak unter Kühlung (P., R., *G.* **52** I, 296; **53**, 300). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser oder Äther). F: 183—184° (unter teilweiser Sublimation) (P., R., *G.* **52** I, 296). Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aceton, schwer löslich in siedendem Toluol, sehr schwer in kaltem Äther, fast unlöslich in heißem Benzol, Chloroform und Ligroin; leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und verd. Säuren (P., R., *G.* **52** I, 296). — Greift in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur langsam, rasch bei ca. 100° Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel an (P., R., *G.* **52** I, 296). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung das Diacetat (S. 408); beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erhält man das Oxim des 5-Methyl-3-acetyl-1.2.4-oxdiazols (Syst. Nr. 4545) (P., R., *G.* **53**, 301). — $C_3H_7O_2N_3 + HCl$. Prismen. F: ca. 170° (Zers.). Gibt bei Zimmertemperatur langsam Chlorwasserstoff ab (P., R., *G.* **52** I, 297). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — $Ni(C_3H_6O_2N_3)_2 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von α'-Amino-α-methyl-glyoxim mit Nickelacetat in verd. Ammoniak (P., R., *G.* **52** I, 296). Orangerote Blättchen (aus Pyridin + Alkohol). Gibt das Krystallwasser bei 130° ab. Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 280°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Pyridin, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Unlöslich in wäßr. Ammoniak und Natronlauge, löslich in Kaliumcyanid-Lösung. Wird schnell durch verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure, langsam durch 50%ige Essigsäure zersetzt.

α'-Amino-α-methyl-glyoxim-α-methyläther $C_4H_9O_2N_3 = CH_3\cdot C({:}N\cdot O\cdot CH_3)\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot NH_2$ (?). *B.* Aus dem α'-Chlor-α-methyl-glyoxim-α-methyläther (?) (s. o.) beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (AVOGADRO, TAVOLA, *G.* **55**, 327). — Nadeln (aus Ligroin).

F: 99°. Löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin.

α'-Amino-α-methyl-glyoxim-dimethyläther $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf α'-Amino-α-methyl-glyoxim oder dessen Monomethyläther in Natronlauge (AVOGADRO, TAVOLA, *G.* **55**, 327). — Flüssigkeit. $Kp_{738,7}$: 192° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

α'-Amino-α-methyl-glyoxim-diacetat $C_7H_{11}O_4N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus α'-Amino-α-methyl-glyoxim bei Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (PONZIO, RUGGERI, *G.* **53**, 301). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Beginnt, wasserhaltig, bei 75° zu erweichen und ist bei 100° geschmolzen; schmilzt wasserfrei bei 123°. Die wasserfreie Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in kaltem Alkohol sowie in heißem Benzol und Ligroin, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure. — Wird durch Natronlauge in der Kälte sowie durch Soda-Lösung oder verd. Salzsäure in der Wärme hydrolysiert. Beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat erhält man das Oxim des 5-Methyl-3-acetyl-1.2.4-oxdiazols (Syst. Nr. 4545).

β-Chlor-α-oxo-propionsäure, Chlorbrenztraubensäure $C_3H_3O_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure beim Behandeln mit 1 Mol Sulfurylchlorid in der Kälte (GARINO, MUZIO, *G.* **52** II, 227). — Krystalle (aus Äther + Tetrachlorkohlenstoff), Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Substanz schmilzt bei ca. 45° und nimmt aus der Luft Wasser auf. Schmilzt wasserhaltig bei 55°; beginnt bei 122° sich zu zersetzen und ist bei 155° vollkommen zersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Brom in Wasser bei etwa 50° Chlorbrombrenztraubensäure.

β.β-Dichlor-α-oxo-propionsäure, Dichlorbrenztraubensäure $C_3H_2O_3Cl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 622; E I 221). *B.* Aus Brenztraubensäure beim Behandeln mit etwa 2 Mol Sulfurylchlorid bei 50° (GARINO, *G.* **52** II, 209). — Schmilzt wasserfrei bei ca. 57°, mit ½ Mol Wasser bei 78—79°, mit 1 Mol Wasser bei 119°. — Die 1 Mol Wasser enthaltende Verbindung liefert beim Erwärmen mit Harnstoff und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad Dichlorpyvureid $\overset{CO\text{———}C\cdot CHCl_2}{\underset{NH\cdot CO\cdot N}{|\qquad\quad\ \ \|}}$ (Syst. Nr. 3588).

α.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propioniminoäthyläther, O-Acetyl-α.β.β-trichlor-milchsäure-iminoäthyläther $C_7H_{10}O_3NCl_3 = CHCl_2\cdot CCl(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäurenitril und trockenem Chlorwasserstoff in Alkohol unter Kühlung (KÖTZ, *J. pr.* [2] **103**, 238). — $C_7H_{10}O_3NCl_3 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 93—94° unter Bildung von Äthylchlorid.

α.β.β-Trichlor-α-acetoxy-propionitril, O-Acetyl-α.β.β-trichlor-milchsäurenitril, [α.β.β-Trichlor-α-cyan-äthyl]-acetat $C_5H_4O_2NCl_3 = CHCl_2\cdot CCl(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus β.β-Dichlor-α-acetoxy-acrylsäurenitril und trockenem Chlorwasserstoff bei Luftausschluß unter Kühlung (KÖTZ, *J. pr.* [2] **103**, 236). — Flüssigkeit. Kp: 202°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Dichloressigsäure.

β.β.β-Trichlor-α.α-dioxy-propionsäure, Trichlorbrenztraubensäure-hydrat $C_3H_3O_4Cl_3 = CCl_3\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$ (H 623). *B.* Aus technischer Milchsäure oder einer konz. Lösung von Trichlormilchsäure beim Erhitzen mit Chlor auf höhere Temperatur unter Druck sowie beim Durchleiten eines nicht zu starken Chlorstroms in Gegenwart oder Abwesenheit von Jod bei 110° (SKRAUP, WOLFSCHLAG, D.R.P. 418054; *C.* **1926** I, 229; *Frdl.* **15**, 154). — Krystalle (aus Chloroform).

Trichlor-brenztraubensäure-ureid, „Trichlorpyvurin" $C_4H_3O_3N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dichlorpyvureid $\overset{CO\text{———}C\cdot CHCl_2}{\underset{NH\cdot CO\cdot N}{|\qquad\quad\ \ \|}}$ (Syst. Nr. 3588) beim Lösen in siedendem Wasser und Einleiten von Chlor (GARINO, *G.* **52** II, 212). — Blättchen. F: 242° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Neigt zur Bildung übersättigter Lösungen. — Beim Erwärmen mit Alkalilaugen entsteht Chloroform (G., *G.* **52** II, 213). — Physiologisches Verhalten und Spaltung im Organismus: GARINO, *Arch. int. Pharmacod.* **26** [1922], 159; *Ber. Physiol.* **11** [1922], 150.

β-Brom-α-oxo-propionsäure, Brombrenztraubensäure $C_3H_3O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 624). *B.* Zur Bildung aus Brenztraubensäure und Brom vgl. WARD, *Soc.* **123**, 2209. — Blättchen oder Prismen (aus Benzol oder Chloroform). F: 59°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Zeigt bei beginnender Krystallisation aus Benzol violette Fluorescenz. — Die wäßr. Lösung reduziert schnell Fehlingsche Lösung. Fällt aus Silbernitrat-Lösung in der Wärme Silberbromid. — Farbreaktionen mit Nitroprussidnatrium in alkal. Lösung: W.

α.β-Dibrom-α-oxy-propionsäure $C_3H_4O_3Br_2 = CH_2Br\cdot CBr(OH)\cdot CO_2H$ (H 624). Konnte von WARD (*Soc.* **123**, 2208) nicht erhalten werden.

Brombrenztraubensäure-äthylester $C_5H_7O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Brenztraubensäureäthylester beim Behandeln mit 1 Mol Brom bei ca. 70° (WARD, *Soc.* **123**, 2210). — Kp_{10}: 98—100°. — Wird durch Wasser schnell zersetzt.

β-Chlor-β-brom-α-oxo-propionsäure, Chlorbrombrenztraubensäure $C_3H_2O_3ClBr = CHClBr\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chlorbrenztraubensäure bei vorsichtiger Behandlung mit Brom in Wasser bei ca. 50° (GARINO, MUZIO, *G.* **52** II, 227). — Krystalle. F: 105°; zersetzt sich bei höherer Temperatur (G., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Petroläther (G., M.). — Bei der Einw. von Ozon auf die mit Natriumdicarbonat alkalisch gemachte und mit Kaliumjodid versetzte Säure erhält man Chlorbromjodmethan (G., TEOFILI, *G.* **56**, 849). Beim Erwärmen mit Harnstoff in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht Chlorbrompyvureid $\overset{CO\text{———}C\cdot CHClBr}{NH\cdot CO\cdot N}$ (Syst. Nr. 3588) (G., M.). — Alkaloidsalze: G., BORNATE, *G.* **57**, 330.

Dichlorbrombrenztraubensäure-ureid, „Dichlorbrompyvurin" $C_4H_3O_3N_2Cl_2Br$ $CCl_2Br\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dichlorpyvureid $\overset{CO\text{———}C\cdot CHCl_2}{NH\cdot CO\cdot N}$ (Syst. Nr. 3588) beim Erwärmen mit Bromwasser (GARINO, *G.* **52** II, 213). — Blättchen. F: 236° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (G., *G.* **52** II, 214). — Physiologisches Verhalten und Spaltung im Organismus: GARINO, *Arch. int. Pharmacod.* **26** [1922], 160; *Ber. Physiol.* **11** [1922], 150.

β.β-Dibrom-α-oxo-propionsäure, Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2O_3Br_2 = CHBr_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 624). *B.* Zur Bildung aus Brenztraubensäure und Brom in Wasser bei 100° vgl. GARINO, *G.* **52** II, 209; PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 251. — Nadeln (aus Chloroform). F: 93° (Po., DE PA.).

β.β-Dibrom-α-[aminoformyl-imino]-propionsäure bzw. **β.β-Dibrom-α-ureido-acrylsäure, C-Dibrommethylen-hydantoinsäure,** Dibrompyvurinsäure $C_4H_4O_3N_2Br_2 = H_2N\cdot CO\cdot N{:}C(CHBr_2)\cdot CO_2H$ bzw. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C(:CBr_2)\cdot CO_2H$ (H 625). *B.* In geringer Menge neben Dibrompyvureid $\overset{CO\text{———}C\cdot CHBr_2}{NH\cdot CO\cdot N}$ (Syst. Nr. 3588) beim Erwärmen von Pyvuril $\overset{CO\text{———}C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}{NH\cdot CO\cdot NH}$ (Syst. Nr. 3774) oder Dipyruvintriureid $\left[\overset{CO\text{———}C(CH_3)\cdot NH}{NH\cdot CO\cdot NH}\right]_2CO$ (Syst. Nr. 3774) mit 2 Mol Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (DAVIDSON, *Am. Soc.* **47**, 258). — Plättchen. F: 200—205°.

Chlordibrombrenztraubensäure-ureid, „Chlordibrompyvurin" $C_4H_3O_3N_2ClBr_2 = CClBr_2\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dibrompyvureid $\overset{CO\text{———}C\cdot CHBr_2}{NH\cdot CO\cdot N}$ (Syst. Nr. 3588) beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension bei 90—95° (GARINO, *G.* **52** II, 214). — Blättchen. F: 238° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (G., *G.* **52** II, 215). — Physiologisches Verhalten und Spaltung im Organismus: GARINO, *Arch. int. Pharmacod.* **26** [1922], 161; *Ber. Physiol.* **11** [1922], 150.

β.β.β-Tribrom-α-oxo-propionsäure-äthylester, Tribrombrenztraubensäure-äthylester $C_5H_5O_3Br_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 625). *Der Artikel ist zu streichen.*

Tribrombrenztraubensäure-ureid, „Tribrompyvurin" $C_4H_3O_3N_2Br_3 = CBr_3\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 626). Plättchen. F: 248° (DAVIDSON, *Am. Soc.* **47**, 259). — Spaltet beim Kochen mit Wasser Bromoform ab.

Dichlorjodbrenztraubensäure-ureid, „Dichlorjodpyvurin" $C_4H_3O_3N_2Cl_2I = CCl_2I\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dichlorpyvureid $\overset{CO\text{———}C\cdot CHCl_2}{NH\cdot CO\cdot N}$ (Syst. Nr. 3588) beim Kochen mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von 2%iger wäßriger Jodsäure (GARINO, *G.* **52** II, 216). — Gelbe Krystalle. Spaltet bei ca. 150° Jod ab und schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. — Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen (G., *G.* **52** II, 217). Bei Einw. von Alkalilaugen bei 40—45° entsteht Dichlorjodmethan (G., *G.* **52** II, 218). — Physiologisches Verhalten und Spaltung im Organismus: GARINO, *Arch. int. Pharmacod.* **26** [1922], 163; *Ber. Physiol.* **11** [1922], 150.

Chlorbromjodbrenztraubensäure-ureid, „Chlorbromjodpyvurin" $C_4H_3O_3N_2ClBrI$ = $CClBrI\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chlorbrompyvureid $\begin{matrix} CO & — & C\cdot CHClBr \\ NH\cdot CO\cdot N \end{matrix}$ (Syst. Nr. 3588) beim Erwärmen mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Jodsäure auf dem Wasserbad (GARINO, MUZIO, *G.* **52** II, 230). — Krystalle. Beginnt bei 160° Jod abzuspalten und schmilzt bei 233° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heißem Wasser, sowie in heißem Alkohol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. — Ist in trocknem Zustande sehr beständig; Lösungen spalten sehr leicht, besonders am Licht und in der Wärme, Jod ab. Liefert bei vorsichtiger Behandlung mit verd. Alkalilaugen in Gegenwart von Petroläther Chlorbromjodmethan.

Dibromjodbrenztraubensäure-ureid, „Dibromjodpyvurin" $C_4H_3O_3N_2Br_2I$ = $CBr_2I\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dibrompyvureid $\begin{matrix} CO & — & C\cdot CHBr_2 \\ NH\cdot CO\cdot N \end{matrix}$ (Syst. Nr. 3588) beim Kochen mit Jod in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von 2%iger Jodsäure (GARINO, *G.* **52** II, 218). — Krystalle, die am Licht gelb werden. Beginnt bei ca. 105° Jod abzuspalten und schmilzt bei 197° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser. — Ist in festem Zustand auch am Licht beständig; die Lösungen sind, besonders am Licht, zersetzlich (G., *G.* **52** II, 218). Beim Erwärmen mit Wasser auf 60° sowie beim Behandeln mit Alkalilaugen erhält man Dibromjodmethan (G., *G.* **52** II, 218, 219). — Physiologisches Verhalten und Spaltung im Organismus: GARINO, *Arch. int. Pharmacod.* **26** [1922], 164; *Ber. Physiol.* **11** [1922], 150.

β.β.β-Trijod-α-oxo-propionsäure, Trijodbrenztraubensäure $C_3HO_3I_3 = CI_3\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoffsäure in eine Lösung von Brenztraubensäure in wäßr. Jodsäure bei 40° unter Vermeidung eines Überschusses von nascierendem Jod (GARINO, ZUNINI, *G.* **52** II, 222). — Citronengelbe Krystalle mit 1 H_2O. Schmilzt unscharf bei ca. 97° unter Jodabspaltung (G., Z., *G.* **52** II, 225). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Wasser, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff. — Ist in festem Zustand unter Ausschluß von Licht beständig. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind zersetzlich. Wäßr. Lösungen sind in Gegenwart von Jodsäure ziemlich beständig; zersetzt sich in reiner wäßriger Lösung sehr bald unter Bildung von Jodoform und Oxalsäure.

β-Nitro-α-oximino-propionitril, Nitrobrenztraubensäure-nitril-oxim, Cyanmethazonsäure[1] $C_3H_3O_3N_3 = O_2N\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Furoxandialdehyd-dioxim (Syst. Nr. 4562) beim Kochen mit Wasser (WIELAND, FRANK, KITASATO, *A.* **475**, 52). Bei Einw. von siedender verdünnter Salzsäure auf Furoxandialdehyd-oxim-anil (Syst. Nr. 4562) (W., *A.* **444**, 23). — Leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch. Destilliert unter 1 mm Druck bei einer Badtemperatur von 70° (W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (W.). — Reaktion mit Bromwasser: W. Das Ammoniumsalz liefert beim Behandeln mit überschüssigem Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Natriumacetat-Lösung β-Nitro-α-oximino-β-phenylhydrazono-propionitril (Syst. Nr. 2050); in alkal. Lösung dagegen entsteht ein Isomeres dieses Phenylhydrazons (s. dort) (W.). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet (W.). Beim Behandeln mit Nitrit-Lösung unter Kühlung tritt eine blaue Färbung auf, die auf Zusatz von Alkalilauge in Rot umschlägt (W.). — $NH_4C_3H_2O_3N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 124° (W.). Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine sofort verschwindende tiefrote Färbung.

2. ***2-Oxo-äthan-carbonsäure-(1), β-Oxo-propionsäure, Formylessigsäure, Malonaldehydsäure*** bzw. ***β-Oxy-äthylen-α-carbonsäure, β-Oxy-acrylsäure*** $C_3H_4O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. $HO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 626). *B.* Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf das Dinatriumsalz der β-[Carboxy-imino]-propionsäure in der Kälte (RINKES, *R.* **46**, 273). — Wurde nur in Form des Oxims (S. 411) und Semicarbazons (S. 411) isoliert.

Als β-Oxy-acrylsäure fassen NELSON, BROWNE (*Am. Soc.* **51**, 831) eine von ihnen bei der Einw. von Calciumoxyd auf Glucose in Wasser bei 67° erhaltene und Glucinsäure genannte Verbindung $C_3H_4O_3$ auf.

β.β-Diäthoxy-propionsäure, Malonaldehydsäure-diäthylacetal $C_7H_{14}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 626). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (S. 411) mit alkoh. Kalilauge (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 86; *C.* **1927** II, 1814).

---

[1]) Die H 1, 223 unter dem Namen Cyanmethazonsäure beschriebene Verbindung $C_4H_3O_2N_4$ hat zu der obengenannten Verbindung keine Beziehung.

β-[Carboxy-imino]-propionsäure, [β-Carboxy-äthyliden]-carbamidsäure bzw. **β-[Carboxy-amino]-acrylsäure, [β-Carboxy-vinyl]-carbamidsäure** $C_4H_5O_4N = HO_2C\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. $HO_2C\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht bei der Einw. von alkal. Hypochlorit-Lösung auf Maleinsäuremonoamid (RINKES, *R.* **46**, 274). — Das Dinatriumsalz liefert beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure in der Kälte Malonaldehydsäure; erwärmt man mit verd. Schwefelsäure, so erhält man Acetaldehyd. Mit einer konzentrierten wäßrigen Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung entsteht Malonaldehydsäure-oxim.

β-[Carbomethoxy-imino]-propionsäure, [β-Carboxy-äthyliden]-carbamidsäure-methylester bzw. **β-[Carbomethoxy-amino]-acrylsäure, [β-Carboxy-vinyl]-carbamidsäure-methylester** $C_5H_7O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. $CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Maleinsäuremonoamid beim Behandeln mit Natriumhypochlorit in wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge bei 0° (RINKES, *R.* **45**, 822). — Nadeln (aus Wasser). F: 126° (korr.) (Zers.).

β-Oximino-propionsäure, Malonaldehydsäure-oxim $C_3H_5O_3N = HO\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 626). *B.* Beim Behandeln des Dinatriumsalzes der β-[Carboxy-imino]-propionsäure mit Hydroxylamin in Wasser bei 0° (RINKES, *R.* **46**, 274). — Gibt mit Kupferacetat-Lösung ein krystallisiertes, hellblaues Kupfersalz.

Malonaldehydsäure-semicarbazon $C_4H_7O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Dinatriumsalzes der β-[Carboxy-imino]-propionsäure mit konzentrierter wäßriger Semicarbazid-hydrochlorid-Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure bei —5° (RINKES, *R.* **46**, 273). — Krystalle. Wurde nicht ganz rein erhalten. F: 116° (Zers.). Sehr schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Wasser Acetaldehyd-semicarbazon.

Malonaldehydsäure-äthylester, Formylessigsäure-äthylester $C_5H_8O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 627; E I 221). Natriumformylessigsäure-äthylester liefert bei Einw. von Harnstoff in Gegenwart von konz. Salzsäure Ureidomethylen-glutaconsäure-diäthylester (S. 499) (DAVIDSON, BAUDISCH, *Am. Soc.* **48**, 2380, Anm. 10).

β.β-Diäthoxy-propionsäure-äthylester $C_9H_{18}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Formylessigester beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure unter Kühlung (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 85; *C.* **1927** II, 1814). Durch Kochen des Kaliumsalzes der β.β-Diäthoxy-propionsäure mit Äthyljodid in Alkohol (STRAUS, VOSS, *B.* **59**, 1688). Aus Propiolsäure beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Kupfersulfat (STR., V.). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Propiolsäureäthylester in Äther (INGOLD, *Soc.* **127**, 1203). — Flüssigkeit. Kp_{754}: 206° (I.); Kp_{24}: 95° (STR., V.); Kp_{11-12}: 92—93° (SU.).

β.β-Diäthoxy-propionitril, Cyanacetaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{13}O_2N = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Bromacetaldehyddiäthylacetal beim Kochen mit Kaliumcyanid und Kaliumjodid in verd. Alkohol (HARTUNG, ADKINS, *Am. Soc.* **49**, 2520). — Kp_5: 52—54°; Kp_{15}: 55—57°; zersetzt sich bei Destillation unter höheren Drucken. D^{24}: 1,255. — Verfärbt sich an der Luft. Gleichgewicht der Reaktion $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CN + H_2O \rightleftharpoons OHC\cdot CH_2\cdot CN + 2C_2H_5\cdot OH$ in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: H., A.

β-Brom-β-äthylsulfon-propionsäure $C_5H_9O_4BrS = C_2H_5\cdot SO_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung von dl-α-Brom-α-äthylsulfon-bernsteinsäure auf dem Wasserbad (FITGER, *B.* **54**, 2960). — Prismen (aus Wasser). F: 142—143° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig, schwerer in Wasser, Äther und Chloroform, schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. — Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Eisenchlorid einen braunroten klebrigen Niederschlag. — $AgC_5H_8O_4BrS$. Nadeln. [BAUMANN]

3. Oxo-carbonsäuren $C_4H_6O_3$.

1. ***1-Oxo-propan-carbonsäure-(1), α-Oxo-buttersäure, Propionylameisensäure*** $C_4H_6O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 629; E I 222). *B.* Beim Kochen des Diäthylamids mit verd. Salzsäure (BARRÉ, *C. r.* **184**, 826; *A. ch.* [10] **9**, 229). — F: 31—32° (BA.). Kp_{16}: 80—82° (BA.); Kp_{20}: 76—78° (BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* **125**, 314); Kp_{25}: 74—78° (TSCHELINZEW, SCHMIDT, *B.* **62**, 2212; Ж. **61**, 1997). n_D^{20}: 1,3972 (TSCH., SCH.). — Liefert bei der Hydrierung in wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von Palladiumschwarz bei 10—15° α-Amino-buttersäure (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 305); analog verläuft die Hydrierung in alkoh. Methylamin-Lösung unter Bildung von α-Methylamino-buttersäure, während bei der Hydrierung in alkoh. Dimethylamin-Lösung nur eine sirupöse Säure unbekannter Konstitution erhalten werden konnte (KN., OE.). Liefert beim Erhitzen mit α-Methyl-phenylhydrazin und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.3-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) (KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1636). — Abhängigkeit der Vergärung durch Hefesaft vom p_H: HÄGGLUND, RINGBOM, *Bio. Z.* **187**, 118. — Gibt mit Eisen-

chlorid eine dunkle Färbung; mit ammoniakalischer Silber-Lösung entsteht ein gelblicher, in viel Ammoniak löslicher Niederschlag, der beim Erwärmen einen Silberspiegel bildet (TSCH., SCH.).

Phenylhydrazon $C_{10}H_{12}O_2N_2$. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 161° (BARRÉ, *C. r.* **184**, 826; *A. ch.* [10] **9**, 232).

α-Oximino-buttersäure, Propionylameisensäure-oxim $C_4H_7O_3N = C_2H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ (H 629). Nadeln (aus Wasser oder Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 161°, bei raschem Erhitzen bei 167° (BARRÉ, *C. r.* **184**, 826; *A. ch.* [10] **9**, 233). — $NH_4C_4H_6O_3N$. Prismen. F: 158° (Zers.) (AYMARETTO, *G.* **57**, 653). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $NaC_4H_6O_3N$. Prismen (AY.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $KC_4H_6O_3N + H_2O$. Blättchen (AY.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_4H_6O_3N)_2 + H_2O$. Hellblaue Blättchen (AY.). Unlöslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln und in verd. Schwefelsäure. Wird durch verd. Salzsäure langsam zersetzt. Löst sich in Natronlauge mit tiefblauer, in Ammoniak mit grüner Farbe. — $Co(C_4H_6O_3N_2)_2 + 2H_2O$. Blaßrosa Krystalle (AY.). Unlöslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln, langsam löslich in verd. Mineralsäuren, leicht in Ammoniak mit grüner und in Natronlauge mit blauer Farbe. — $Ni(C_4H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Violettblaue Nadeln (AY.). Unlöslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln und in verd. Schwefelsäure, langsam löslich in verd. Salzsäure. Löst sich in Ammoniak mit violettgrüner, in Natronlauge mit grüner Farbe. — $Ni(C_4H_6O_3N_2)_2 + 2NH_3$. Dunkelgrüne Krystalle (AY.) — $Ni(C_4H_6O_3N_2)_2 + 2C_5H_5N$. Violettblaue Krystalle (aus Pyridin) (AY.). Gibt an der Luft Pyridin ab.

Propionylameisensäure-semicarbazon $C_5H_9O_3N_3 = C_2H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 190°, bei raschem Erhitzen bei ca. 210° (BARRÉ, *C. r.* **184**, 826; *A. ch.* [10] **9**, 232). Löslich in Chloroform, Alkohol und Essigester, schwer löslich in Aceton, Benzol und Wasser.

Propionylameisensäure-nitril, Propionylcyanid $C_4H_5ON = C_2H_5 \cdot CO \cdot CN$ (H 630). *B.* Bei der Umsetzung von Propionylbromid mit Kupfer(I)-cyanid in Benzol (TSCHELINZEW, SCHMIDT, *B.* **62**, 2212; Ж. **61**, 1997). — Kp: 108—110°. n_D^{20}: 1,3225.

α-Oximino-butyronitril, Propionylameisensäure-nitril-oxim $C_4H_6ON_2 = C_2H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Bei der Umsetzung von α-Cyan-buttersäure-äthylester mit Äthyl- oder Isoamylnitrit und Kaliumäthylat in absol. Äther bei 0° (WALKER, *Soc.* **125**, 1625). — Rotes Öl. — Natriumsalz. Hygroskopisch. — Kaliumsalz. Hygroskopisch. — Silbersalz $AgC_4H_5ON_2$. Gelbliches Pulver. Färbt sich am Licht dunkel.

2. ***2-Oxo-propan-carbonsäure-(1), β-Oxo-buttersäure, Acetessigsäure*** bzw. ***2-Oxy-propen-(1)-carbonsäure-(1), β-Oxy-crotonsäure*** $C_4H_6O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. $CH_3 \cdot C(OH):CH \cdot CO_2H$ (H 630; E I 222). Einfluß der Alkalikonzentration auf den Enolgehalt alkal. Lösungen: GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 320.

Vorkommen und Bildung.

Über Vorkommen im Blut und Harn von Menschen und Tieren vgl. HÄNDEL, *Bio. Z.* **144**, 260; LORBER, *Bio. Z.* **181**, 375 und die bei Aceton (E II 1, S. 692) zitierte Buchliteratur. Einfluß der Ernährung auf die Ausscheidung im Harn bei normalen Menschen: GOLDBLATT, *Biochem. J.* **22**, 466, 467; bei Diabetikern: DESGREZ, BIERRY, RATHERY, *C. r.* **174**, 1576; bei Hunden: LEITES, *Bio. Z.* **197**, 357; bei Ratten: WIGGLESWORTH, *Biochem. J.* **18**, 1204, 1210—1214. Ausscheidung im Harn des Menschen nach subcutaner Injektion von Insulin: G., *Biochem. J.* **23**, 251; im Rattenharn nach Injektion von 10%iger Natriumdicarbonat-Lösung: W., *Biochem. J.* **18**, 1211. — Acetessigsäure entsteht bei der Durchblutung der überlebenden Hundeleber mit Hundeblut, dem β-Oxy-buttersäure (SNAPPER, GRÜNBAUM, *Bio. Z.* **181**, 413), d- oder l-β-Phenyl-milchsäure (MORI, *H.* **122**, 226), β-[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-acrylsäure, β-[Imidazyl-(4 bzw. 5)]-milchsäure oder l-Histidin (KONISHI, *H.* **122**, 237; vgl. a. KOTAKE, *H.* **122**, 244) zugesetzt ist. Bei der Einw. von Enzymen aus Rinderleberextrakt auf β-Oxy-buttersäure (KÜHNAU, *Bio. Z.* **200**, 49, 51). Bei der Oxydation der Natriumsalze von Crotonsäure oder Isocrotonsäure durch Bact. coli in Gegenwart von Phosphatpuffer (p_H 7,4); in Gegenwart von Natriumnitrat erfolgt die Oxydation auch in Abwesenheit von Sauerstoff (QUASTEL, *Biochem. J.* **20**, 176). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Vergärung von Calciumbutyrat durch Aspergillus niger bei 32° (COPPOCK, SUBRAMANIAM, WALKER, *Soc.* **1928**, 1424). Neben anderen Produkten bei der Vergärung von Stärke durch Bac. amyloclasticus intestinalis (RENSHAW, FAIRBROTHER, *Brit. med. J.* **1922** I, 675; *C.* **1922** III, 1382). — Bei der Einw. von Permanganat auf β-Oxy-buttersäure in stark saurer Lösung bei Siedetemperatur (ENGFELDT, *H.* **112**, 182). — Zur Darstellung von Lösungen des Natriumsalzes durch Hydrolyse des Acetessigsäure-methylesters oder -äthylesters mit Natronlauge und über die Haltbarkeit dieser Lösungen vgl. LJUNGGREN, *Bio. Z.* **145**, 423.

Physikalische Eigenschaften; chemisches Verhalten.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum alkal. Lösungen: GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 321, 340. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25^0: $1,5\times10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt) (HENDERSON, SPIRO, *Bio. Z.* **15** [1908], 107; vgl. LJUNGGREN in *Landolt-Börnst.* E I, 650). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25^0: 2×10^{-13} (potentiometrisch ermittelt) (v. EULER, ÖLANDER, *Z. anorg. Ch.* **147**, 308, 310; vgl. Ö., *Ph. Ch.* [A] **144**, 86).

Wird in alkal. Lösung durch Wasserstoffperoxyd allein sehr langsam, bei Gegenwart von Glucose, Fructose oder Glycerin rasch oxydiert (SHAFFER, *J. biol. Chem.* **47**, 436). Geschwindigkeit der Oxydation von Acetessigsäure durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung bei 30^0 und 38^0 und Beeinflussung dieser Oxydation durch Glykolaldehyd und Glucose: SH., FRIEDEMANN, *J. biol. Chem.* **61**, 586, 590, 595. Die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd wird durch Zusatz von Monosacchariden, Mannit, Glycerin, Monobutyrin und Tributyrin gefördert; ein- und zweiwertige Alkohole, Aldehyde, Di- und Polysaccharide sind unwirksam (ERNST, FÖRSTER, *Ber. Physiol.* **33**, 256; *C.* **1926** I, 3077). Einfluß des p_H auf die Oxydation von Acetessigsäure durch Aldehyde und Dioxyaceton mit und ohne Zugabe von Wasserstoffperoxyd: FRIEDEMANN, *Ber. Physiol.* **36**, 444; *C.* **1927** I, 62. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur Essigsäure und Oxalsäure, mit verd. Permanganat-Lösung entsteht daneben auch Glyoxylsäure (ENGFELDT, *H.* **112**, 182, 184). Geschwindigkeit der Spaltung in Aceton und Kohlendioxyd in saurer Lösung bei 25^0: LJUNGGREN, *B.* **56**, 2469; in saurer, alkalischer und nahezu neutraler Lösung: WIDMARK, *C.* **1921** I, 9; in stark alkalischen Lösungen bei 37^0: v. EULER, ÖLANDER, *Z. anorg. Ch.* **147**, 302. Zur Keton- und Säurespaltung vgl. ferner Ö., *Ph. Ch.* [A] **144**, 88, 132. Katalytische Einw. von Aminen auf die Zersetzung: LJ., *Ber. Physiol.* **38**, 620; *C.* **1927** I, 2505; vgl. a. WIDMARK, JEPPSSON, *Skand. Arch. Physiol.* **42**, 43; *C.* **1922** I, 526. Einfluß des p_H auf die Spaltungsgeschwindigkeit der Alkali- und Ammoniumsalze bei 37^0: ENGFELDT, *H.* **112**, 177. Beeinflussung der Spaltungsgeschwindigkeit der Alkali- und Ammoniumsalze durch Eiweißstoffe und ihre Hydrolysenprodukte: E.

Acetessigsäure gibt bei der Einw. von Formaldehyd-Lösung und Methylamin-hydrochlorid in durch Zusatz von Salzsäure sauer gehaltener Lösung 4-Oxy-1.4-dimethyl-3-acetyl-piperidin und andere Produkte (MANNICH, D. R. P. 393633; *C.* **1924** II, 1025; *Frdl.* **14**, 364; *Ar.* **1926**, 66), mit Formaldehyd-Lösung und Dimethylamin-hydrochlorid Methyl-[β-dimethylamino-äthyl]-keton und Methyl-[β.β'-bis-dimethylamino-isopropyl]-keton (M.; M., CURTAZ, *Ar.* **1926**, 749). Kondensation des Kaliumsalzes mit Glykolaldehyd in schwach alkalischer wäßriger Lösung: SHAFFER, FRIEDEMANN, *J. biol. Chem.* **61**, 610. Geschwindigkeit der Kondensation mit Glyoxal in wäßrig-alkalischen Lösungen von verschiedenem p_H bei $25—37,5^0$: SH., FRIE., *J. biol. chem.* **61**, 599. Liefert beim Behandeln mit diazotiertem p-Phenetidin Methylglyoxal-[4-äthoxy-phenylhydrazon] und N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-formazylmethylketon (Syst. Nr. 2112) (JACOBSON, *A.* **427**, 219).

Acetessigsäure wirkt beschleunigend auf die Autoxydation von unterphosphoriger Säure beim Schütteln mit Sauerstoff und Eisen(II)-salz (WIELAND, FRANKE, *A.* **475**, 21).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Rattenleberbrei bei p_H 7,4: WIGGLESWORTH, *Biochem. J.* **18**, 1218. Das Kaliumsalz wird durch Preßhefe bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Sauerstoff zu 15—20% assimiliert (LUNDIN, *Bio. Z.* **142**, 474; vgl. SMEDLEY-MACLEAN, HOFFERT, *Biochem. J.* **20**, 349). Zersetzung von Acetessigsäure durch Hefe allein sowie in Gegenwart von Aminosäuren und in Gegenwart von Aminosäuren + Glucose: WEISS, *Z. exp. Med.* **52**, 710, 712; *C.* **1927** I, 479. Über den Abbau im Organismus des Frosches unter normalen Bedingungen und nach Leberexstirpation vgl. BAER, *Bio. Z.* **127**, 278. Wird bei der Durchströmung überlebender Hundelebern, Hunde-Extremitäten oder Kalbszungen teils zu β-Oxy-buttersäure reduziert, teils vollständig zersetzt (SNAPPER, GRÜNBAUM, *Bio. Z.* **181**, 420; **201**, 468; vgl. GRIESBACH, *Z. exp. Med.* **59** [1928], 125); in der überlebenden Hundeniere oder Schafsniere wird Acetessigsäure größtenteils zersetzt und nur in geringem Umfang in β-Oxy-buttersäure übergeführt (SN., GRÜ., *Bio. Z.* **185**, 224). — Ausführliche Angaben über die physiologische Wirkung von Acetessigsäure s. bei H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1004; A. OSWALD, Chemische Konstitution und pharmakologische Wirkung [Berlin 1924], S. 100; vgl. a. DUNGAN, *C.* **1927** I, 1695.

Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung von Acetessigsäure: F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 738, 877; I. BANG, Lehrbuch der Harnanalyse [München 1926], S. 115; P. RONA, Praktikum der physiologischen Chemie, Teil II, Blut, Harn [Berlin 1929],

S. 451, 452, 461, 467; L. PINCUSSEN, Mikromethodik, 5. Aufl. [Leipzig 1930], S. 71, 138. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid nicht eine burgunderrote oder mahagonibraune, sondern eine violette Farbe; beim Nachweis im Harn ist die Färbung je nach der Acetessigsäure-Menge gelb, mahagonibraun oder dunkel bordeauxrot (LORBER, *Bio. Z.* **181**, 381). Zum Nachweis im Harn mit Hilfe der Eisenchloridreaktion vgl. ferner FAVREL, *Ann. Chim. anal. appl.* [2] **4**, 337; *C.* **1923** II, 164; L., *Bio. Z.* **181**, 381, 388. Über den Nachweis von Acetessigsäure bzw. Acetessigsäure + Aceton im Harn und Blut durch Nitroprussidnatrium vgl. BIGWOOD, LADD, *J. biol. Chem.* **58**, 349; Lo., *Bio. Z.* **181**, 369, 375; PH. FISCHER, HORKHEIMER, *Südd. Apoth.-Ztg.* **68** [1928], 823; FI., *Südd. Apoth.-Ztg.* **69**, 611; *C.* **1929** II, 2919; Ho., *Südd. Apoth.-Ztg.* **69**, 49, 596; *Münch. med. Wschr.* **76**, 1128; *Pharm. Ztg.* **74**, 131, 499; *C.* **1929** I, 1485; II, 1052, 1053, 2918; OTTO, IMHOF, *Südd. Apoth.-Ztg.* **69**, 553; *C.* **1929** II, 2918; O., KAISER, *Südd. Apoth.-Ztg.* **69**, 601. Acetessigsäure gibt mit Pikrinsäure in verd. Natronlauge eine rote Färbung (SASAKI, *Bio. Z.* **114**, 66). Beim Erhitzen acetessigsäurehaltiger Lösungen oder Harne mit Resorcin + konz. Salzsäure und nachfolgenden Alkalisieren tritt infolge Bildung von 4-Methyl-umbelliferon eine blaue Fluorescenz auf (ARREGUINE, GARCIA, *Ann. Chim. anal. appl.* **2** [2], 37; *C.* **1920** II, 752).

Titrimetrische Bestimmung durch Neutralisieren mit Alkalilauge, Zufügen von überschüssiger Schwefelsäure, Erhitzen und Rücktitration der unverbrauchten Schwefelsäure: LORBER, *Bio. Z.* **181**, 367. Colorimetrische Bestimmung im Harn mit Hilfe der Eisenchlorid-Reaktion: Lo., *Bio. Z.* **181**, 385; im Harn und Blut auf Grund der Farbreaktion von Aceton mit Salicylaldehyd und Natronlauge: BEHRE, BENEDICT, *J. biol. Chem.* **70**, 687; BEHRE, *J. Labor. clin. Med.* **13**, 771, 1152; *C.* **1928** II, 374, 2493. Bestimmung im Harn durch Oxydation mit Jodsäure in stark schwefelsaurer Lösung und Titration des frei gewordenen Jods: CLAUDIUS, *Ber. Physiol.* **8**, 167; *C.* **1921** IV, 773. Über Bestimmung in Harn und Blut durch Fällung mit Quecksilber(II)-sulfat vgl. VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **83**, 416, 422; vgl. dagegen SMITH, *Biochem. J.* **20**, 1024. Zur Mikrobestimmung im Harn neben β-Oxy-buttersäure behandelt man den mit basischem Bleiacetat gereinigten Harn mit 25%iger Schwefelsäure, destilliert das dabei entstehende Aceton in alkal. Jod-Lösung über und titriert das nicht zur Jodoformbildung verbrauchte überschüssige Jod (GOLDBLATT, *Biochem. J.* **19**, 629). Zur Bestimmung von Aceton + Acetessigsäure im Harn und Blut durch Destillation und jodometrische Titration vgl. HUBBARD, *J. biol. Chem.* **49**, 360, 375; BIERRY, MOQUET, *C. r.* **178**, 817; LUBLIN, *Bio. Z.* **133**, 626; **147**, 187; ENGFELDT, *Bio. Z.* **144**, 556. Zur Bestimmung im Harn vgl. ferner RIEGLER, *C. r. Soc. Biol.* **87**, 281; *C.* **1923** II, 226. Kritik der Methoden zur Bestimmung im Harn: ARREGUINE, GARCIA, *Ann. Chim. anal. appl.* **2** [2], 36; *C.* **1920** II, 752; LORBER, *Bio. Z.* **181**, 366, 375; BEHRE, *J. Labor. clin. Med.* **13**, 770; *C.* **1928** II, 374; GOLDBLATT, *Biochem. J.* **19**, 626; OTTO, *Pharm. Ztg.* **74**, 499; *C.* **1929** II, 1053.

Funktionelle Derivate der Acetessigsäure.

β-[Aminoformyl-imino]-buttersäure bzw. **β-Ureido-crotonsäure** $C_5H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ (H 631). *B.* Die Alkalisalze entstehen beim Lösen von 4-Methyl-uracil (Syst. Nr. 3588) in Alkalilaugen (BEHREND, *A.* **229** [1885], 8). — Beim Erhitzen der Alkalisalze auf 170—180° bildet sich 4-Methyl-uracil. — $KC_5H_7O_3N_2$.

Acetessigsäure-methylester bzw. **β-Oxy-crotonsäure-methylester** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 632; E I 223). Bei 20° beträgt der Enol-Gehalt 1%iger Lösungen in Alkohol 11,0%, in Methanol 6%, in Benzol 18%, in Äthylacetat 14,1%, in Methylacetat 10%, in Äthylbenzoat 15,5%, in Methylbenzoat 13,1% (DIECKMANN, *B.* **55**, 2478). Bestimmung des Enol-Gehalts durch Titration mit Kupferacetat in Chloroform + Alkohol: HIEBER, *B.* **54**, 912; vgl. dagegen D., *B.* **54**, 2251. — Kp_{760}: 169,5° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 112); Kp_{17}: 69—70° (LJUNGGREN, *B.* **56**, 2471); Kp_{12}: 61—63° (FEIST, *A.* **433**, 62). D_4^{20}: 1,0762 (LJ.). Bildet mit Cineol ein bei 165° siedendes, ca. 80% Acetessigsäuremethylester enthaltendes azeotropes Gemisch (LE.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 25°: LJ.; vgl. GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, *B.* **40** [1907], 627. Liefert mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung β-Methylaminocrotonsäuremethylester (KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] **33**, 1106).

β-Imino-buttersäure-methylester bzw. **β-Amino-crotonsäure-methylester** $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 632). *B.* Zur Bildung aus Acetessigsäure-methylester und Ammoniak (CONRAD, EPSTEIN, *B.* **20** [1887], 3054) vgl. MUMM, GOTTSCHALDT, *B.* **55**, 2068. — Gibt mit Acetonoxalester unter Eiskühlung 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-methylester-(3)-äthylester-(4).

Acetessigsäure-methylester-semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 223). Nadeln (aus Methanol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 152,5° (Zers.) (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 93). Schwer löslich in Petroläther, Äther und Benzol, löslich in Wasser und Alkohol.

Acetessigsäure-äthylester, Acetessigester bzw. **β-Oxy-crotonsäure-äthylester** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C(OH){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 632; E I 223). *Keto-Enol-Gleichgewicht.* Zur Keto-Enol-Tautomerie vgl. LOWRY, BURGESS, *Soc.* **123**, 2114; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1. Band [Leipzig 1940], S. 209. — Acetessigester enthält in Dampf-Form ca. 5% Enol (nachgewiesen durch Messung des Absorptionsspektrums im Vakuum bei Zimmertemperatur) (GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 335; vgl. a. MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 711). Die Umlagerungsgeschwindigkeit im Dampfzustand ist auch beim Überhitzen minimal (K. H. MEYER, SCHOELLER, *B.* **53**, 1414). Einfluß der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des flüssigen Esters: RICE, SULLIVAN, *Am. Soc.* **50**, 3054. Einfluß verschiedener anorganischer und organischer Substanzen, des angewandten Glases und von Verunreinigungen auf die Geschwindigkeit des Übergangs von flüssigem Acetessigester von hohem Enol-Gehalt in Gleichgewichtsgemisch: RUMEAU, *Bl.* [4] **35**, 762; RICE, SU., *Am. Soc.* **50**, 3054; *Trans. Faraday Soc.* **24**, 678; *C.* **1929** I, 838; GR., *Ph. Ch.* **109**, 308. Bestimmung des Enol-Gehalts auf Grund des Absorptionsspektrums in verschiedenen Lösungsmitteln: GR., *Ph. Ch.* **109**, 330. Bestimmung des Enol-Gehalts durch Titration mit Brom in Äthylalkohol und in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol: KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT, *Ar.* **1925**, 48; mit Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff bei 16° und 0° und in Nitromethan bei 16°: K., WOLFF, *B.* **57**, 934; mit Kupferacetat in Chloroform + Alkohol: HIEBER, *B.* **54**, 910; vgl. dagegen DIECKMANN, *B.* **54**, 2253. Zur titrimetrischen Bestimmung des Enol-Gehalts in alkal. Lösung vgl. GR., *Ph. Ch.* **109**, 314. Bei 20° beträgt der Enolgehalt einer 1%igen Lösung in Alkohol 11,0%, in Methanol 6%, in Benzol 18%, in Äthylacetat 14,1%, in Methylacetat 10%, in Äthylbenzoat 15,5%, in Methylbenzoat 13,1% (D., *B.* **55**, 2478). Einfluß der Temperatur auf das Keto-Enol-Gleichgewicht in Tetrachlorkohlenstoff, Hexan, Methanol, Alkohol, Amylalkohol und Äther: GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 310. Keto-Enol-Gleichgewichte in binären Gemischen aus Alkohol und Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Hexan, aus Hexan und Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Äther und aus Äther und Benzol: GR., *Ph. Ch.* **109**, 312. Keto-Enol-Gleichgewichte in alkal. Lösungen in Wasser und in absolutem und 96%igem Alkohol: GR., *Ph. Ch.* **109**, 314, 343. Abnahme des Enol-Gehalts während der Verseifung mit verd. Natronlauge bei 25° und 35°: GR., *Ph. Ch.* **109**, 318.

a) ***Ketonform*** (E I 224). Darstellung von Acetessigester von geringem Enol-Gehalt durch fraktionierte Vakuumdestillation aus einem Quarzkolben: K. H. MEYER, SCHOELLER, *B.* **53**, 1414.

b) ***Enolform*** (E I 224). *B.* Durch Verseifung von β-Acetoxy-crotonsäure-äthylester mit siedender 1%iger Oxalsäure (MINGASSON, *Bl.* [4] **45**, 718). — *Darst.* von Acetessigester von hohem Enol-Gehalt durch Destillation des Gleichgewichtsesters aus Glasgefäßen im Hochvakuum: K. H. MEYER, SCHOELLER, *B.* **53**, 1410. Acetessigester von 99,8% Enol-Gehalt wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation von enolreichem Ester aus einem Quarzkolben erhalten (MEY., HOPFF, *B.* **54**, 579; RICE, SULLIVAN, *Am. Soc.* **50**, 3048). — D^{17}: 1,0379 (MI.). n_D^{10}: 1,4475 (MEY., SCH.). — Entwickelt mit Äthylmagnesiumbromid die berechnete Menge Äthan (MI.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz ohne Lösungsmittel oder in Äther oder Hexan Buttersäureäthylester und geringe Mengen β-Oxy-buttersäure-äthylester (FAILLEBIN, *C. r.* **177**, 1118; *A. ch.* [10] **4**, 475); bei Verwendung von eisen- oder aluminiumhaltigem Platinschwarz entsteht fast ausschließlich β-Oxy-buttersäure-äthylester (F., *C. r.* **177**, 1118).

c) ***Gleichgewichtsgemisch, „Gleichgewichtsester", gewöhnlicher Acetessigester*** (H 632; E I 224).

Bildung und Darstellung.

Zur Theorie der Bildung aus Essigsäureäthylester und Natrium vgl. SCHEIBLER, ZIEGNER, *B.* **55**, 789, 798; SCH., *Z. ang. Ch.* **36**, 6; SCH., MARHENKEL, *A.* **458**, 1; K. H. MEYER, *Z. ang. Ch.* **36**, 169; vgl. dagegen ADICKES, *B.* **59**, 2525; **65** [1932], 522; A., MEISTER, *B.* **68** [1935], 2191; FRANKLIN, SHORT, *Soc.* **1928**, 591; MCELVAIN, *Am. Soc.* **51**, 3124; SNELL, MCELVAIN, *Am. Soc.* **53** [1931], 2310; **55** [1933], 416; COX, KROEKER, MCE., *Am. Soc.* **56** [1934], 1176. Zur Formulierung des Reaktionsmechanismus bei der Acetessigestersynthese und analogen Reaktionen vgl. ferner SWARTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 412; *C.* **1927** I, 996; **1928** I, 2173; TSCHELINZEW, *B.* **67** [1934], 955; ARNDT, EISTERT, *B.* **69** [1936], 2381; **71** [1938], 1547; A., LOEWE, *B.* **71** [1938], 1633; HAUSER, RENFROW, *Am. Soc.* **59** [1937], 1823; DILTHEY, *B.* **71** [1938], 1351; W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1. Band [Leipzig 1940], S. 265. — Acetessigester bildet sich in geringer Menge bei der Einw. von Lithiumalkoholat auf Essigsäureäthylester (ROJAHN, SCHULTEN, *B.* **59**, 500). Bei der Umsetzung von Chloressigsäureäthylester mit Magnesium in Essigester (SOMMELET, HAMEL, *Bl.* [4] **29**, 549). Bei tropfenweiser Zugabe von Aceton zu einer Lösung von Kohlensäurediäthylester in siedendem Äther in Gegenwart von fein verteiltem

Natrium (LUCHS, *B.* 62, 1826). — Zur Darstellung aus Essigester durch Kondensation mit Natrium, Natriumäthylat oder Natriumamid vgl. ROBERTS, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 296 T; *C.* **1924** II, 2579.

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{760}: 180,4° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 288); Kp_{18}: 79—80° (BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **177**, 244); Kp_{11}: 69° (GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 307). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Flüssigkeit: MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 711; des Dampfes: GR., *Ph. Ch.* **109**, 335; M., R.; der Lösungen in Wasser, Hexan, Alkohol, Äther und Piperidin sowie von alkalischen und salzsauren Lösungen in Wasser und Alkohol: GR., *Ph. Ch.* **109**, 331, 340, 343, 346; M., R. Absorptionsspektrum im Ultrarot: LECOMTE, *C. r.* **178**, 2075. Tesla-Luminescenzspektrum: MCVICKER, MARSH, STEWART, *Am. Soc.* **46**, 1354.

Löslichkeit in Petroläther (Kp: 42—62° und Kp: 80—100°): PRINS, *R.* **42**, 26. Lösungsvermögen für Silbernitrat bei 20°: R. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **142**, 130. Kryoskopisches Verhalten von Gemischen aus Acetessigester und Natriumacetessigester in Benzol: SIDGWICK, BREWER, *Soc.* **127**, 2382. Bildet azeotrope Gemische mit Hexachloräthan (Kp_{760}: 172,5°; 49,5 Gew.-% Acetessigester) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I [1926], 290), mit Camphen (Kp_{760}: 156,15°; 3 0Gew.-% Acetessigester) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 288), mit 2-Brom-toluol (Kp_{760}: 174,7°; 51 Gew.-% Acetessigester) (L., *R.* **45**, 622), mit 4-Brom-toluol (Kp_{760}: ca. 176,5°; ca. 60 Gew.-% Acetessigester) (L., *R.* **46**, 243), mit Diisoamyläther (Kp_{760}: 169,5°; ca. 30 Gew.-% Acetessigester) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **47** I [1927], 112), mit Phenetol (Kp_{760}: 169,7°; 24 Gew.-% Acetessigester) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 290), mit Isoamylbutyrat (Kp_{760}: 173,2°; ca. 65 Gew.-% Acetessigester) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 175) und mit Cineol (Kp_{760}: 168,8°; 43 Gew.-% Acetessigester) (L., *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **45** I, 172). Grenzflächenspannung von Acetessigester gegen Wasser, verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und Natriumchlorid-Lösung bei 30°: POUND, *J. phys. Chem.* **30**, 794. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 416; *C.* **1925** II, 642. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser und in Natronlauge verschiedener Konzentration: GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 315, 316, 339. Beständigkeit und elektrokinetisches Verhalten von Arsentrisulfid-Sol in Acetessigester: BIKERMAN, *Ph. Ch.* **115**, 268. Katalytische Wirkung von Acetessigester auf die Vereinigung von Chlor mit Schwefeldioxyd zu Sulfurylchlorid: DURRANS, *J. Soc. chem. Ind.* **45**, 349 T; *C.* **1927** I, 10.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Licht, Wärme und anorganischen Stoffen. Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf eine wäßr. Lösung von Acetessigester entstehen hauptsächlich Essigsäure und Essigsäureäthylester (GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 347).

Acetessigester liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in 10%iger Natronlauge bei 0—10° als Primärprodukt eine stark reduzierende Säure (vermutlich α-Oxy-acetessigsäure bzw. α.β-Dioxy-crotonsäure); als deren Spaltprodukte wurden isoliert: Acetonylacetessigsäure und deren Äthylester (nachgewiesen durch Umsetzung mit Semicarbazid), Acetonylaceton, Acetol und geringe Mengen Essigsäure, Essigester, Oxalsäure, Glyoxylsäure, Diacetbernsteinsäure-diäthylester (?), Isocarbopyrotritarsäure-äthylester (Syst.Nr. 2620) und Kohlendioxyd (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **20**, 63). Wird von Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung bei Gegenwart von Dinatriumphosphat nur schwer oxydiert (WITZEMANN, *Am. Soc.* **48**, 220). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 20°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 42. Geschwindigkeit der Oxydation durch Kaliumeisen(III)-cyanid, Kaliummolybdän(V)-cyanid oder Kaliumwolfram(V)-cyanid in Puffer-Lösungen bei 23° bzw. 60° und p_H 4,0—13,0: CONANT, PRATT, *Am. Soc.* **48**, 3229, 3232. Gereinigter Acetessigester reduziert ammoniakalische Silber-Lösung nur sehr langsam, Fehlingsche Lösung und alkal. Methylenblau-Lösung nicht (WEST, *J. biol. Chem.* **66**, 65). Einw. von Bleitetraacetat s. S. 419.

Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz ohne Lösungsmittel sowie in Äther oder Hexan Buttersäure-äthylester als Hauptprodukt und nur geringe Mengen β-Oxy-buttersäure-äthylester (FAILLEBIN, *C. r.* **177**, 1118; *A. ch.* [10] **4**, 172, 176, 178); bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol sowie ohne Lösungsmittel in Gegenwart von kieselsäurehaltigem Platinschwarz erhält man annähernd gleiche Mengen der genannten Ester (F., *A. ch.* [10], **4**, 175, 179), während bei der Hydrierung in Gegenwart von eisen- oder aluminiumhaltigem Platinschwarz nur β-Oxy-buttersäure-äthylester gebildet wird (F., *C. r.* **177**, 1118). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in absol. Alkohol bei 15—25° Buttersäure-äthylester, β-Chlor-buttersäure-äthylester, Crotonsäure-äthylester und andere Produkte (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 117, 138). Bei der Hydrierung bei Gegenwart von Palladiumschwarz in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung konnten keine definierten Produkten erhalten werden (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 309).

Beim Einleiten eines raschen Stromes von Bromdampf und Luft in Acetessigester entsteht α-Brom-acetessigester (SMITH, *Am. Soc.* **44**, 216). Bromierung durch N-Brom-phthalimid s. S. 421. Bei mehrstündigem Einleiten von Bromwasserstoff in Acetessigester in der Kälte entstehen Kohlendioxyd, Äthylbromid, Aceton und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 47° (Kp: ca. 265°), die beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge in Isodehydracetsäure und Isodehydracetsäureäthylester übergeht (SÉON, *C. r.* **187**, 132). Geschwindigkeit der Ketonspaltung des Acetessigesters durch 0,2n- und 0,4n-Schwefelsäure und durch Gemische von sauren und neutralen Alkalisulfaten bei 80°, 90° und 95°: GOODHUE, DUNLAP, *Am. Soc.* **50**, 1920. Einw. von Acetessigester auf Natriumdisulfat: DUNNICLIFF, SINGH, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 96; *C.* **1926** II, 1647. Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure bei 25°: SKRABAL, ZAHORKA, *M.* **46**, 562. Das Stabilitätsmaximum von Acetessigester in saurer Lösung liegt bei p_H 4,4 (BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **177**, 244). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure, Essigsäure oder Essigsäure + Natriumacetat bei 25°: BOLIN. Wird durch verd. Natronlauge bei 25° quantitativ zu acetessigsaurem Natrium verseift (GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 317). Beschleunigender Einfluß von sichtbarem Licht auf die Oximbildung mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol bei 0°: CLARK, ALARDYCE, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **17** III, 170; *C.* **1924** II, 1087.

Einwirkung organischer Halogenverbindungen und Nitroverbindungen. Zur Bildung von α-Alkyl- und α.α-Dialkyderivaten durch Umsetzung von Acetessigester mit Alkyl- und Aralkylhalogeniden in Gegenwart von Natriumäthylat (H 639) vgl. noch SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 256; MILLS, AKERS, *Soc.* **127**, 2476; LEUCHS, HELLER, HOFFMANN, *B.* **62**, 875; GABRIEL, GERHARD, WOLTER, *B.* **56**, 1024; KERMACK, SLATER, *Soc.* **1928**, 36; v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] **109**, 146. Acetessigester liefert beim Erhitzen mit Äthylenbromid in Natriumäthylat-Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Phenylhydrazin sehr geringe Mengen α.β-Bis-[1-phenyl-5-oxo-3-methyl-pyrazolinyl-(4)]-äthan (Syst. Nr. 4138) (H. FISCHER, NIEMANN, *H.* **146**, 200, 218). Bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von Acetessigester mit Äthylenbromid entstehen Äthylen und andere Produkte (CUCULESCU, *Bulet.* **30**, 39; *C.* **1928** II, 1316). Natriumacetessigester liefert mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol in siedendem Benzol 4.6-Dinitro-phenylen-diessigsäure-(1.3)-diäthylester, 4.6-Dinitro-phenylen-α.α-diacetessigsäure-(1.3)-diäthylester und geringe Mengen 5-Oxy-4.7-dimethyl-3-acetyl-cumarin-carbonsäure-(6)-äthylester (H **18**, 546) (DAVIES, HICKOX, *Soc.* **121**, 2649); beim Kochen mit 2.6-Dichlor-3.5-dinitro-toluol in Alkohol erhält man α-[3-Chlor-4.6-dinitro-2-methyl-phenyl]-acetessigsäure-äthylester (D., H.). Gibt mit 1.3-Dinitro-benzol und Natriumjodid eine gelbe, mit 2.4.6-Trinitro-toluol und Natriumjodid eine rotbraune Lösung (Bildung unbeständiger Komplexverbindungen?) (TRONOW, DJAKONOWA-SCHULZ, SONOWA, Ж. **59**, 336, 338; *C.* **1927** II, 1687). Natriumacetessigester liefert bei der Umsetzung mit Triphenylbrommethan in Äther + Benzol im Stickstoffstrom entgegen der Angabe von ALLEN, KÖLLICKER (*A.* **227** [1885], 111) nicht Bis-triphenylmethyl-acetessigester, sondern Triphenylmethyl und Triphenylmethyl-acetessigester, der bei der Verseifung mit heißer, wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Bildung von β.β.β-Triphenylpropionsäure gespalten wird (BLICKE, *Am. Soc.* **48**, 739).

Einwirkung von Oxy- und Oxoverbindungen. Bei 1/2-stdg. Kochen von Acetessigester mit 1/2 Mol Tellurtetrachlorid in alkoholhaltigem Chloroform entsteht β-Äthoxy-γ-carbäthoxy-allyltellurtrichlorid (S. 546) (MORGAN, DREW, *Soc.* **125**, 753). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Acetessigester und Resorcin in Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid bei 50° entsteht 7-Oxy-4-methyl-cumarin (BORSCHE, NIEMANN, *B.* **62**, 2045). Acetessigester liefert mit 4-n-Hexyl-resorcin in kalter 82%iger Schwefelsäure 7-Oxy-4-methyl-6-n-hexyl-cumarin (TWISS, *Am. Soc.* **48**, 2212). Beim Schütteln von 1 Mol Acetessigester mit 1 Mol oxymethansulfonsaurem Kalium und 0,1 Mol Kaliumhydroxyd erhält man das Kaliumsalz des α-Sulfomethyl-acetessigesters (RASCHIG, PRAHL, *A.* **448**, 302; RASCHIG, *B.* **59**, 861). Natriumacetessigester liefert mit α-Brom-isobutyraldehyd in Alkohol eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_4$ (Kp: 135—140° unter vermindertem Druck) (FRANKE, GROEGER, *M.* **43**, 60). Gibt bei 24-stdg. Erhitzen mit Cyclopentanon in Natriumäthylat-Lösung α-Cyclopentyliden-acetessigsäure und (als Hauptprodukt) 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (JUPP, KON, LOKTON, *Soc.* **1928**, 1642). Liefert bei 24-stdg. Erhitzen mit Cyclohexanon in Natriumäthylat-Lösung α-[Cyclohexen-(1)-yl]-acetessigsäure, 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-cyclohexanon-(2), ein Gleichgewichtsgemisch von Cyclohexylidenaceton und [Cyclohexen-(1)-yl]-aceton sowie geringe Mengen von [Cyclohexen-(1)-yl]-acetessigsäure-äthylester (J., K., L.). Bei der Kondensation mit Cyclohexanon in Gegenwart von Zinkchlorid und Acetanhydrid entsteht [Cyclohexen-(1)-yl]-aceton (J., K., L.). Zur Kondensation mit Pulegon vgl. J., K., L. Acetessigester gibt mit Piperiton in Natriumäthylat-Lösung oder besser in Gegenwart von Zinkchlorid in Eisessig 1-Methyl-4-isopropyl-3-acetonyl-cyclohexadien-(1.3) (J., K., L.). Wasserfreier Natriumacetessigester läßt sich mit Benzaldehyd bei Zimmertemperatur oder auf dem Wasserbade nicht kondensieren (SCHEIBLER, FRIESE, *A.* **445**, 154). Reaktion mit Benzaldehyd und Harnstoff s. S. 420. Acetessigester liefert beim Erhitzen mit Benzaldoxim

in Gegenwart von Zinkchlorid auf 120—125° oder in Gegenwart von Phosphorsäure auf 110—115° das Lacton der β-Oxy-α-benzylidenamino-crotonsäure (Minunni, d'Urso, *G.* **58**, 493). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd-phenylhydrazon auf 195—205° wurde einmal eine Verbindung $C_{21}H_{18}O_2N_2$ (s. bei Benzaldehyd-phenylhydrazon) erhalten (M., *G.* **55**, 524). Liefert mit [β-Äthyl-α-butenyl]-phenyl-keton oder [β-Äthyl-β-butenyl]-phenyl-keton auf dem Wasserbad 1.1-Diäthyl-3-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Formel I) und andere Produkte (Farrow, Kon, *Soc.* **1926**, 2137), mit ω-[Cyclohexen-(1)-yl]-acetophenon und alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad 3-Phenyl-1.1-pentamethylen-cyclohexen-(3)-on-(5) (Formel II) (Far., Kon). Reagiert analog mit ω-[Cyclopenten-(1)-yl]-acetophenon

I. $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CH_2\text{———}CO\\CH_2\cdot C(C_6H_5)\end{matrix}>CH$ II. $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(C_6H_5)\\CH_2\text{———}CO\end{matrix}>CH$ III. [Benzopyran-Ring mit $CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)$, CH, $C\cdot CH_3$, O]

(F., Kon). Durch Zugabe von 2 Mol Acetessigester zu einer mit Natronlauge neutralisierten Lösung von 1 Mol Glyoxal bei ca. 20° entstehen Formylmethylen-bis-acetessigester (S. 513), 2-Methyl-furan-carbonsäure-(3)-[α-acetessigsäure]-(5)-diäthylester (Syst. Nr. 2621) und geringe Mengen β-[5-Methyl-4-carbäthoxy-furyl-(3)-oxy]-crotonsäureäthylester (Syst. Nr. 2614) (West, *Am. Soc.* **47**, 2785). Acetessigester liefert beim Behandeln mit ms-Isonitroso-propionyl-aceton und Zinkstaub in essigsaurer Lösung 2.4-Dimethyl-5-propionyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Küster, *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 17; *C.* **1925** I, 2080); in analoger Reaktion entsteht mit ms-Isonitroso-dipropionylmethan 2-Methyl-4-äthyl-5-propionyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Kü., *H.* **155**, 169; H. Fischer, Klarer, *A.* **450**, 187, 198) und mit der Isonitrosoverbindung aus Propionyl-essigester 5-Methyl-3-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Fi., Stangler, *A.* **459**, 68, 81). 1 Mol Acetessigester kondensiert sich mit 1 Mol Methyl-[2-oxy-styryl]-keton in Natriumäthylat-Lösung zu 2-Methyl-4-acetonyl-benzopyran (Formel III) (Forster, Heilbron, *Soc.* **125**, 343). Beim Kochen von Acetessigester mit Methyl-[2-methoxy-styryl]-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder Natriumäthylat-Lösung erhält man 4-Methyl-6-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester oder 2-Methyl-6-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel IV oder Formel V) (Fo., H., *Soc.* **125**, 344). Beim Aufbewahren von Acetessigester mit Phenyl-

IV. $\begin{matrix}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_3\\C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CO\cdot CH\end{matrix}$ V. $\begin{matrix}C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot C(CH_3){:}CH\\CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\text{—}CH_2\text{—}CO\end{matrix}$

[2-oxy-styryl]-keton in Natriumäthylat-Lösung bilden sich die Verbindung der Formel VI und 2-Methyl-4-phenacyl-benzopyran (Formel VII) (Fo., H., *Soc.* **127**, 920, 924); in einem Fall entstand neben geringen Mengen der Verbindung VI 3-Acetyl-4-phenacyl-3.4-dihydro-

VI. [Benzopyran-Ring mit CH, C, $C\cdot CH_3$, O; Brücke $HC{=}C(C_6H_5)\text{—}O\text{—}CO$] VII. [Benzopyran-Ring mit $CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)$, CH, $C\cdot CH_3$, O] VIII. [Dihydrocumarin-Ring mit $CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)$, $CH\cdot CO\cdot CH_3$, CO, O]

cumarin (Formel VIII) (Fo., H., *Soc.* **125**, 345). Bei der Kondensation von Acetessigester mit Phenyl-[2-methoxy-styryl]-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur entsteht 4-Phenyl-6-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel IX) (Forster, Heilbron, *Soc.* **125**, 345); dagegen erhält man bei der Kondensation mit Methyl-[2-oxy-3-methoxy-styryl]-keton, Methyl-[2-oxy-4-methoxy-styryl]-keton oder Methyl-[2-oxy-5-methoxy-styryl]-keton in Natriumäthylat-Lösung bzw. wäßrig-alkoholischer Natronlauge 8-, 7- oder 6-Methoxy-2-methyl-4-acetonyl-benzopyran (Fo., H., *Soc.* **125**, 346).

IX. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C{=}CH\text{—}CO\\H_2C\text{—}CH\text{—}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$ X. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C<\begin{matrix}CH_2\text{—}CH\cdot C_6H_4\cdot OH\\HC\text{—}CO\text{—}CH_2\end{matrix}$

Acetessigester liefert bei der Umsetzung mit Bis-[2-oxy-styryl]-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei Zimmertemperatur 1-[2-Oxy-phenyl]-3-[2-oxy-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(5) (Formel X) und 4-[β-Oxo-δ-(2-oxy-phenyl)-γ-butenyl]-3.4-dihydro-cumarin (Formel XI) (Heilbron, Forster, *Soc.* **125**, 2066). Beim Kochen von Acetessigester mit [2-Oxy-styryl]-[2-methoxy-styryl]-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bilden sich 1-[2-Oxy-phenyl]-3-[2-methoxy-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(5) (Formel XII) und 2-[2-Methoxy-phenyl]-4-[2-oxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel XIII) (H., Fo.). Bei der Einw. von Acetessigester auf Bis-[2-methoxy-styryl]-keton in siedender wäßrig-alkoholischer Natron-

XI. [Dihydrocumarin-Ring mit $CH(CH_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH)$, CH_2, CO, O]

lauge erhält man 2-[2-Methoxy-phenyl]-4-[2-methoxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel XIV) (H., Fo.). Die Kondensation von Acetessigester mit Methyl-[4-dimethylamino-styryl]-keton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge ergibt 4-Oxy-4-methyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel XV) (HEILBRON, FORSTER, WHITWORTH, *Soc.* **127**, 2165); mit [2-Oxy-styryl]-[4-dimethylamino-styryl]-keton in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bildet sich 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-4-[2-oxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel XVI; R = H) (H., Fo., WH.),

$$\text{XII.}\quad \begin{array}{l} HO\cdot C_6H_4\cdot HC\diagup^{CH_2}\diagdown C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad H_2C\diagdown_{CO}\diagup CH \end{array} \qquad \text{XIII.}\quad \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\diagup^{CH_2}\diagdown C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ \quad C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\diagdown_{CO}\diagup CH \end{array}$$

$$\text{XIV.}\quad \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\diagup^{CH_2}\diagdown C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\diagdown_{CO}\diagup CH \end{array} \qquad \text{XV.}\quad \begin{array}{l} (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\diagup^{CH_2}\diagdown C\langle^{CH_3}_{OH} \\ \quad C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\diagdown_{CO}\diagup CH_2 \end{array}$$

mit [2-Methoxy-styryl]-[4-dimethylamino-styryl]-keton in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur 2-[2-Methoxy-phenyl]-4-[4-dimethylamino-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel XVII) (H., Fo., WH.), in der Hitze entstehen außerdem

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\diagup^{CH_2}\diagdown C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot R \\ \quad C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\diagdown_{CO}\diagup CH \\ \qquad\qquad \text{XVI.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\diagup^{CH_2}\diagdown C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ \quad C_2H_5\cdot O_2\cdot C\cdot HC\diagdown_{CO}\diagup CH \\ \qquad\qquad \text{XVII.} \end{array}$$

geringe Mengen 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-4-[2-methoxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel XVI; R = CH_3). In analoger Reaktion führt die Kondensation mit Bis-[4-dimethylamino-styryl]-keton in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge zu 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-4-[4-dimethylamino-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel XVIII) (H., Fo., WH.), mit [2-Oxy-3-methoxy-styryl]-[4-dimethylamino-styryl]-keton zu 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-4-[2-oxy-3-methoxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, mit [2-Oxy-4-methoxy-styryl]-[4-dimethyl-amino-

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\diagup^{CH_2}\diagdown C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ \quad C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\diagdown_{CO}\diagup CH \\ \qquad\qquad \text{XVIII.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} OC\langle^{CH_2\text{———}CO\text{———}}_{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)}\rangle CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad \text{XIX.} \end{array}$$

styryl]-keton zu 1-[2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-3-[4-dimethylamino-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(5) und mit [2-Oxy-5-methoxy-styryl]-[4-dimethylamino-styryl]-keton zu 2-[4-Dimethylamino-phenyl]-4-[2-oxy-5-methoxy-styryl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester und 1-[2-Oxy-5-methoxy-phenyl]-3-[4-dimethylamino-styryl]-cyclohexen-(3)-on-(5) (H., Fo., WH.).

H 639, Z 13 v. u. statt „$\overset{CO}{\dot{=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$“ *lies* „$\overset{CO}{\dot{=}C\cdot CO\cdot CH_3}$“.

H 640, Z. 4 v. o. statt „*Bl.* [3] **25**, 1011“ *lies* „*Bl.* [3] **35**, 1011“.

Einwirkung von Carbonsäuren. Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein mit Aluminiumchlorid versetztes Gemisch von Acetessigester, Benzol und wasserfreier Blausäure unter Eiskühlung bildet sich das Hydrochlorid des α-Iminomethyl-acetessigsäure-äthylesters (S. 466) (WIELAND, DORRER, *B.* **58**, 819). Gibt mit Bleitetraacetat in Eisessig unterhalb 45° oder besser in Benzol bzw. Acetanhydrid unterhalb 35° α-Acetoxy-acetessigester (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1380). Natriumacetessigester liefert beim Erhitzen mit Hexen-(2)-säure-(1)-äthylester in absol. Alkohol auf dem Wasserbad das Natriumsalz des Propyldihydroresorcincarbonsäureäthylesters (Formel XIX; Syst. Nr. 1309) (SONN, *B.* **61**, 2480). Beim Kochen von Acetessigester mit 2-Brom-benzoesäure in Natriumäthylat-Lösung bei Gegenwart von Kupferbronze entsteht Homophthalsäure-äthylester-(2) (HURTLEY, *Soc.* **1929**, 1872). Bei der Zersetzung des durch Umsetzung von 2 Mol Natriumacetessigester mit 1 Mol Zimtsäurechlorid gewonnenen Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure und Destillation des mit Äther extrahierbaren Anteils unter 10 mm Druck erhält man eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ (s. bei Zimtsäurechlorid, Syst. Nr. 948) (BORSCHE, PETER, *A.* **453**, 154). Bei der Kondensation von Natriumacetessigester mit Styrylessigsäureäthylester in siedendem Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung entsteht 1-Benzyl-cyclohexandion-(3.5) (LINSTEAD, WILLIAMS, *Soc.* **1926**, 2743). Acetessigester gibt mit Oxalester in Alkohol + Äther bei Gegenwart von Kaliumäthylat eine Verbindung $K_2C_{10}H_{12}O_6$ (S. 422) (WISLICENUS, MELMS, *A.* **436**, 112). Über die Bildung von Äthylacetat bei der Einw. von Natriumoxalester, Natriummalonester oder Natriumacetessigester auf Acetessigester vgl. GAULT, KLEES, *Bl.* [4] **39**, 896. Natrium-acetessigester liefert bei der Kondensation mit Brommalonsäurediäthylester in Alkohol unter Kühlung und nachfolgender fraktionierter

Vakuumdestillation Malonsäurediäthylester, Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester, 1.3 (oder 2.3) - Diacetyl - propan - tetracarbonsäure - (1.2.2.3 oder 1.1.2.3) - tetraäthylester und andere Produkte (G., KL., *Bl.* [4] **39**, 1001; vgl. *C. r.* **179**, 601). Die Natriumverbindung liefert mit racemischem Dibrombernsteinsäurediäthylester in Alkohol 5-Methyl-2.3-dihydrofuran-tricarbonsäure-(2.3.4)-triäthylester (Syst. Nr. 2612), mit Mesodibrombernsteinsäurediäthylester α-Acetyl-tricarballylsäure-triäthylester und Diacetbernsteinsäurediäthylester (ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1821, 1829). Acetessigester liefert bei der Umsetzung mit einem Gemisch aus der dl- und der meso-Form des α.α'-Dibrom-glutarsäure-diäthylesters (s. INGOLD, *Soc.* **119**, 318; ING, PERKIN, *Soc.* **127**, 2393) in kalter Natriumäthylat-Lösung und anschließendem Kochen 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester und 1-Acetyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (vermutlich ein Gemisch zweier Stereoisomeren) (Syst. Nr. 1368a) (ING, P., *Soc.* **127**, 2397). Natriumacetessigester gibt bei der Umsetzung mit höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester in Alkohol 1-Acetyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester (BERNTON, ING, P., *Soc.* **125**, 1498).

H 642, Z. 14—17 v. u. Der Satz „Acetessigester kondensiert sich .... B. 28 Ref. 366)" ist durch folgenden zu ersetzen: Bei ½-stdg. Kochen von 1 Mol Acetessigester mit 1 Mol Orthoameisensäureäthylester und 2 Mol Acetanhydrid entsteht Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot OC_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (CLAISEN, *A.* **297**, 16; Höchster Farbw., D. R. P. 77354; *Frdl.* **4**, 1311); bei längerem Kochen von 2 Mol Acetessigsäureäthylester mit 1 Mol Orthoameisensäureäthylester und 3 Mol Acetanhydrid erhält man Methenyl-bis-acetessigsäureäthylester $CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (CL., *A.* **297**, 35; H. F., D. R. P. 79087; *Frdl.* **4**, 1313).

Einwirkung von Oxycarbonsäuren und Oxocarbonsäuren. Beim Erwärmen von Acetessigester mit Bromcyan auf 90—100° bildet sich γ-Brom-acetessigester (STEINKOPF, *A.* **430**, 101). Liefert mit Harnstoff in alkoh. Ammoniak β-Amino-β-ureido-buttersäureäthylester (HINKEL, HEY, *R.* **48**, 1284). Beim Kochen von 2 Mol Acetessigester mit 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Harnstoff in Alkohol oder beim Erhitzen des Reaktionsgemischs ohne Lösungsmittel auf 110—120° entstehen 2-Oxo-4-methyl-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Formel XX) und geringe Mengen 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Formel XXI) (HI., HEY).

```
                        CH3                                      C6H5
XX.   C2H5·O2C·C ⁄ CH ∖ NH            XXI.   C2H5·O2C·C ⁄ CH ∖ C·CO2·C2H5
               ‖        |                             ‖          ‖
          C6H5·C ∖ NH ⁄ CO                        CH3·C ∖ NH ⁄ C·CH3
```

Dieselben Produkte erhält man auch beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Acetessigester, β-Amino-β-ureido-buttersäureäthylester und Benzaldehyd sowie beim Kochen von 2 Mol Acetessigester mit 1 Mol Benzaldehyddiureid in Alkohol (HI., HEY). Beim Kochen von 2 Mol Acetessigester mit 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Thioharnstoff in Alkohol oder beim Erhitzen des Reaktionsgemisches ohne Lösungsmittel auf 110° bilden sich 2-Thion-4-methyl-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester und eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 203° (HI., HEY). Bei 1-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von Acetessigester und Carbohydrazid in absol. Alkohol entsteht Acetessigsäure-äthylester-[4-amino-semicarbazon] (S. 423); bei 3½-stdg. Kochen von 2 Mol Acetessigester mit 1 Mol Carbohydrazid in absol. Alkohol erhält man Diacetessigestercarbohydrazon (S. 424) und 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-carbäthoxyisopropylidenhydrazid (Formel XXII), in einem Fall entstand an Stelle der letztgenannten Verbindung 1.1'-Carbonyl-bis-[3-methyl-pyrazolon-(5)] (Formel XXIII) (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1259). Acetessigester liefert beim Erhitzen mit Azodicarbonsäuredimethylester α-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-acetessigsäureäthylester (DIELS, *B.* **55**, 1527; *A.* **429**, 53). Durch Einw. von Rhodan auf Natriumacetessigester in Schwefelkohlenstoff und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält

```
        CH3·C·CH2·CO                                       CH3·C·CH2·CO  OC·CH2·C·CH3
XXII.       ‖       |                             XXIII.       ‖       |    |       ‖
            N ——— N·CO·NH·N:C(CH3)·CH2·CO2·C2H5                N ——— N·CO·N ——— N
```

man 4-Methyl-thiazolon-(2)-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 4330) (KAUFMANN, LIEPE, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **33**, 147; *C.* **1923** III, 612; vgl. K., D. R. P. 404175; *C.* **1925** I, 295; *Frdl.* **14**, 369). Bei der Umsetzung von 1,5 Mol Acetessigester mit 1 Mol Thiosalicylsäure in konz. Schwefelsäure bei 28—30° bildet sich neben geringen Mengen 3-Oxy-thionaphthen 3-Oxo-2-acetyl-2.3-dihydro-thionaphthen-carbonsäure-(2), die beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder beim Behandeln mit heißer verdünnter Schwefelsäure oder verd. Ammoniak in 3-Oxy-thionaphthen und Thioindigo übergeht (SMILES, McCLELLAND, *Soc.* **119**, 1813). Bei der Umsetzung von Natrium-acetessigester mit γ-Brom-γ-acetyl-buttersäureäthylester, Erhitzen des erhaltenen α.β-Diacetyl-adipinsäurediäthylesters mit überschüssigem Ammoniumacetat im Rohr auf 160° und Kochen des öligen Reaktionsprodukts mit konz. Alkalilauge entsteht 2.5-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[β-propionsäure]-(4) (Formel XXIV)

(H. FISCHER, NENITZESCU, *A.* **439**, 178, 183). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Acetessigester und α-Mercapto-diphenylessigsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur entsteht 5-Oxo-2.2-dimethyl-4.4-diphenyl-4.5-dihydro-1.3-oxthiol (Formel XXV; Syst. Nr. 2746); bei Durchführung der Reaktion ohne Lösungsmittel bildet sich 5-Oxo-2-methyl-4.4-diphenyl-2-carbäthoxymethyl-4.5-dihydro-1.3-oxthiol-essigsäure-(2)-äthylester

$C_2H_5O_2\cdot C\cdot C$———$C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$
$CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\cdot CH_3$
XXIV.

$(C_6H_5)_2C\cdot S$, $OC\cdot O$ $>C(CH_3)_2$
XXV.

$(C_6H_5)_2C\cdot S$, $OC\cdot O$ $>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
XXVI.

(Formel XXVI; Syst. Nr. 2895) (BISTRZYCKI, BRENKEN, *Helv.* **3**, 464). Acetessigester liefert mit Aceton-α.α'-dicarbonsäuredimethylester und Natrium anfangs unter Eiskühlung, danach bei Zimmertemperatur und zuletzt bei 120—145° [3.5-Dioxy-2.4-dicarboxy-phenyl]-essigsäure-trimethylester und 2.6-Dioxy-4-methyl-isophthalsäuredimethylester (KOLLER, KRAKAUER, *M.* **53/54**, 949).

Einwirkung von Sulfonsäuren und Aminen. Bei der Umsetzung von Acetessigester mit Di-p-tolyl-disulfoxyd (Syst. Nr. 1521) in Natriumäthylat-Lösung und folgender Hydrolyse der erhaltenen Ester entstehen S-p-Tolyl-thioglykolsäure und p-Tolyl-sulfinsäure (BROOKER, SMILES, *Soc.* **1926**, 1725). Acetessigester gibt mit Succindialdehyd und Methylamin in kalter alkalischer Lösung Tropanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 3366) (MERCK, D. R. P. 345759; *Frdl.* **13**, 850). Beim längeren Erhitzen äquimolekularer Mengen Acetessigester und α-Naphthylamin auf dem Wasserbad entsteht Acetessigsäure-α-naphthylamid; in Gegenwart geringer Mengen Diäthylamin erhält man β-[α-Naphthylamino]-crotonsäureäthylester (GIBSON, Mitarb., *Soc.* **1926**, 2248, 2251; vgl. dagegen CONRAD, LIMPACH, *B.* **21** [1888], 531). Bei 24-stdg. Erhitzen von 1 Mol Acetessigester mit 2 Mol α-Naphthylamin auf dem Wasserbad und danach auf 150—170° bilden sich niedrigerschmelzendes β-[α-Naphthylamino]-crotonsäure-α-naphthylamid und N.N'-Di-α-naphthyl-harnstoff; erhitzt man das Reaktionsgemisch direkt auf 150—170°, so entsteht N.N'-Di-α-naphthylharnstoff in überwiegender Menge (G., Mitarb., *Soc.* **1926**, 2252, 2254). Analog verläuft die Reaktion mit β-Naphthylamin (G., Mitarb.; vgl. KNORR, *B.* **17** [1884], 543; CONRAD, LIMPACH, *B.* **21** [1888], 532) und mit 5-Amino-acenaphthen (NAIR, SIMONSEN, *Soc.* **1926**, 3142). Acetessigester liefert bei der Kondensation mit m-Anisidin anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 220—250° 4-Oxy-7-methoxy-2-methyl-chinolin (Formel XXVII; Syst. Nr. 3137) (SPÄTH, BRUNNER, *B.* **57**, 1247); beim Kochen von Acetessigester mit m-Anisidin und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure erhält man 2-Oxy-7-methoxy-4-methyl-chinolin (Formel XXVIII; Syst. Nr.

XXVII. [Chinolin-Ring mit OH, $CH_3\cdot O$, N, CH_3]

XXVIII. [Chinolin-Ring mit CH_3, $CH_3\cdot O$, N, OH]

3137) (SP., BR.). Beim Eintragen einer alkal. Lösung von Acetessigester in eine kalte wäßrige Lösung von 2-Amino-benzaldehyd entsteht 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3258); erhitzt man die beiden Verbindungen ohne Lösungsmittel auf ca. 160°, so entsteht 2-Oxy-3-acetyl-chinolin (Syst. Nr. 3239) (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* **16** [1883], 1836, 1838); analog verläuft die Umsetzung mit 2-Amino-3-methoxy-benzaldehyd und mit 6-Amino-3-methoxy-benzaldehyd (TRÖGER, DUNKER, *J. pr.* [2] **111**, 211, 215; TR., COHAUS, *J. pr.* [2] **117**, 104). Natriumacetessigester liefert bei der Umsetzung mit 3-Chlor-2-acetamino-naphthochinon-(1.4) in Alkohol unter Kühlung und nachfolgendem Kochen 3-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-[α-acetessigester]-(2) (FRIES, BILLIG, *B.* **58**, 1138); reagiert analog mit 3-Chlor-2-acetanilino-naphthochinon-(1.4) (F., B.). Beim Erwärmen von Acetessigester mit Glucosamin auf dem Wasserbad bildet sich 2-Methyl-5-[α.β.γ.δ-tetraoxy-butyl]-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (PAULY, LUDWIG, *H.* **121**, 176).

Einwirkung von Azoverbindungen usw. Bei mehrstündigem Erwärmen von Natriumacetessigester mit Bis-benzolazo-äthylen in Benzol entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 209° (Zers.) (goldgelbe Blättchen aus Benzol) (VORLÄNDER, ZEH, ENDERLEIN, *B.* **60**, 857). Beim Kochen von Acetessigester mit 3.4-Diamino-phenylarsonsäure in absol. Methanol entstehen 3(oder 4)-Amino-4(oder 3)-isopropylidenamino-phenylarsonsäure, Alkohol und Kohlendioxyd (LEWIS, CRAMER, BLY, *Am. Soc.* **46**, 2064). Entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin 1 Mol Methan (KUHN, MACHEMER, *B.* **61**, 126). Acetessigester setzt sich mit N-Brom-phthalimid in Äther unter Kühlung um unter Bildung von α-Brom-acetessigester und Phthalimid (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* **54**, 484). Die Natriumverbindung liefert mit Indol-carbonsäure-(2)-chlorid in Alkohol + Äther β-[Indol-α-carboyl-oxy]-crotonsäureäthylester (KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1629).

Biochemisches und physiologisches Verhalten; Analytisches.

Über Säure- bzw. Ketonspaltung von Acetessigester durch Penicillium palitans und Oidium lactis und wachstumshemmende Wirkung des Esters auf die genannten Pilze vgl. STOKOE, *Biochem. J.* **22**, 89, 90). Physiologische Wirkung auf Hunde: LABBÉ, LAVAGNA, *C. r.* **179**, 1443. Beeinflussung der im tierischen Stoffwechsel stattfindenden Acetylierungsvorgänge durch Acetessigester: HARROW, POWER, SHERWIN, *Ber. Physiol.* **40**, 787; *C.* **1927** II, 2207.

Die Lösung in Alkohol gibt beim Versetzen mit alkoh. Pikrinsäure-Lösung und verd. Natronlauge eine rote Färbung (SASAKI, *Bio. Z.* **114**, 66). Farbreaktion mit aromatischen Nitroverbindungen und Natriumjodid s. S. 417. Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 16. Zur Bestimmung von Acetessigester durch Einw. von Natriumsulfit und Titration der frei gewordenen Natronlauge vgl. YANAGISAWA, KAMIO, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 469, S. 2; *C.* **1921** IV, 169. Jodometrische Bestimmung mit Hilfe des Phenylhydrazons: ARDAGH, WILLIAMS, *Am. Soc.* **47**, 2985.

Salze des Acetessigesters.

Zur Konstitution der Salze vgl. W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1. Band [Leipzig 1940], S. 213, 246, 250. — Lithiumacetessigester. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (SIDGWICK, BREWER, *Soc.* **127**, 2381). Unlöslich in Toluol. — Natriumacetessigester $NaC_6H_9O_3$. F: 108°; löslich in heißem Toluol, unlöslich in Benzol; löst sich in Gegenwart von überschüssigem Acetessigester leicht in warmem Benzol (SIDGWICK, BREWER, *Soc.* **127**, 2382). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 25°: WHITE, *Soc.* **1928**, 1414. Theorie der Umsetzungsreaktionen des Natriumacetessigesters: W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1. Band [Leipzig 1940], S. 253. — $NaC_6H_9O_3 + 2H_2O$ (nicht ganz rein erhalten). F: 102° (SIDGWICK, BREWER, *Soc.* **127**, 2384). Löslich in Benzol. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung einer Verbindung vom Schmelzpunkt 82°. — Kaliumacetessigester. *B.* Bei der Einw. von feinverteiltem Kalium auf Acetessigester in Äther (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 403). F: 106° (SIDGWICK, BREWER, *Soc.* **127**, 2381). Leicht löslich in Äther mit brauner Farbe (SCH., V.); etwas löslich in Benzol und Toluol (S., BR.). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 25°: WHITE, *Soc.* **1928**, 1414. — Kupferacetessigester $Cu(C_6H_9O_3)_2$. Zur Bildung von Kupferacetessigester aus Kupferacetat und Acetessigester verschiedenen Enolgehalts vgl. DIECKMANN, *B.* **54**, 2251. Die Menge des gebildeten Kupferacetessigesters ist unabhängig vom Enolgehalt des angewandten Acetessigesters, abhängig dagegen von der Menge des Kupferacetats (D., *B.* **54**, 2252; vgl. dagegen HIEBER, *B.* **54**, 902). Krystalle (aus Benzol und Aceton). F: 193° (FRENCH, LOWRY, *Pr. roy. Soc.* [A] **106**, 510; *C.* **1925** I, 601). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung(?) im Ultraviolett: MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 711; der Lösungen in Alkohol und Chloroform im ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Gebiet: FR., L. Entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin kein Methan (KUHN, MACHEMER, *B.* **61**, 126). — Berylliumacetessigester $Be(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Aus Acetessigester und Beryllat-Lösung (dargestellt aus Berylliumsulfat und überschüssiger Kalilauge) (WEYGAND, FORKEL, *B.* **59**, 2246). Blättchen (aus Petroläther). F: 63°; Kp_{13}: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Magnesiumacetessigester $Mg(C_6H_9O_3)_2$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 711. — Aluminiumacetessigester $Al(C_6H_9O_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetessigester oder, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Acetessigester mit der Aluminiumverbindung des 5.5-Dimethylcyclohexandions-(1.3) (Aluminium-Dimedon) (W., F., *B.* **59**, 2246). Krystalle (aus Petroläther). F: 76° (W., F.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Heptan und Alkohol: M., R., *Soc.* **1926**, 711. — Thallium(I)-acetessigester $TlC_6H_9O_3$. *B.* Aus Acetessigester und Thallium(I)-hydroxyd in Alkohol (CHRISTIE, MENZIES, *Soc.* **127**, 2372). Nadeln. F: 91° bis 92° (CH., M.), 92° (korr.); zersetzt sich oberhalb 100° (SUGDEN, *Soc.* **1929**, 325). $D_4^{94.5}$: 2,365; Oberflächenspannung bei 94,5°: 30,94 dyn/cm (S.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CH., M.). — $Tl_2C_6H_8O_3 + CS_2$. *B.* Beim Erwärmen von Acetessigester mit Thallium(I)-carbonat in Benzol und Erhitzen der entstandenen Lösung mit Schwefelkohlenstoff (FEIGL, BÄCKER, *M.* **49**, 409). Gelber Niederschlag. — Ein aus Acetessigester mit Nitroprussidnatrium und Natriummethylat entstehendes Salz s. bei Isonitrosoacetessigester (S. 463).

Umwandlungsprodukt von unbekannter Konstitution aus Acetessigester.

Verbindung $K_2C_{10}H_{12}O_6$. *B.* Durch Kondensation von Acetessigester mit Oxalester in Alkohol + Äther bei Gegenwart von Kaliumäthylat (WISLICENUS, MELMS, *A.* **436**, 112). — Gelber Niederschlag. Zerfließt an der Luft und färbt sich dabei erst rot, später braun. Leicht löslich in Wasser mit gelbroter Farbe und alkal. Reaktion, schwer in Benzol und Essigester. — Liefert beim Behandeln mit Säuren ein gelbrotes Öl, das durch alkoh. Eisen(III)-chlorid-Lösung intensiv rot gefärbt wird.

β-Imino-buttersäure-äthylester bzw. **β-Amino-crotonsäure-äthylester** $C_6H_{11}O_2N$ = $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 654; E I 228). *B.* Neben anderen Produkten beim Aufbewahren von β-Methyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester (HOPE, *Soc.* **121**, 2219) oder β-Methyl-α.β-dicyan-glutarsäure-diäthylester (H., SHELDON, *Soc.* **121**, 2227) in konz. Ammoniak. — Krystalle. F: 20—21° (H.).

Liefert beim Erwärmen mit Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad β-[Triphenylmethyl-amino]-crotonsäure-äthylester (BENARY, LORTH, *B.* **57**, 1325). Gibt beim Kochen mit Chinon in Aceton 5-Oxy-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester; in Benzol bei Zimmertemperatur entsteht als Hauptprodukt eine Verbindung $C_{18}H_{22}O_6N_2$ (s. bei Chinon, Syst. Nr. 671) (NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România* **11**, 40; *C.* **1929** II, 2331). Bei der Umsetzung von β-Amino-crotonsäure-äthylester mit Benzoylacetaldehyd in absol. Äther anfangs bei Zimmertemperatur, später auf dem Wasserbad erhält man 2-Methyl-6-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (SPÄTH, BURGER, *M.* **49**, 267). Bei 9-stdg. Kochen mit Benzalmalonester unter 17—20 mm Druck entsteht 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (GOHDES, *J. pr.* [2] **123**, 174). Liefert mit Phenoxyacetylchlorid in absol. Äther bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung β-Amino-α-phenoxyacetyl-crotonsäure-äthylester (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3428). Die Natriumverbindung liefert beim Erwärmen mit Phenoxyessigsäureäthylester in Äther β-Phenoxy-acetamino-crotonsäure-äthylester (BE., H.). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylessigsäureäthylester unter 50 mm Druck auf 130° und nachfolgenden Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3) (LAWSON, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125**, 652). Beim Erhitzen mit Cinnamoylbrenztraubensäure-äthylester unter 40 mm Druck auf 130° bildet sich 2-Methyl-6-styryl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (L., P., R., *Soc.* **125**, 636). Gibt bei der Umsetzung mit Azodicarbonsäuredimethylester in Äther β-Amino-α-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-crotonsäure-äthylester (DIELS, *B.* **55**, 1527; *A.* **429**, 52).

β-Acetimino-buttersäure-äthylester bzw. **β-Acetamino-crotonsäure-äthylester** $C_8H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Niedrigerschmelzende Form (H 656). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol bei 20—35° und nachfolgenden Behandlung mit alkoh. Salzsäure β-Acetamino-buttersäure-äthylester (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 206).

β-[Aminoformyl-imino]-buttersäure-äthylester bzw. **β-Ureido-crotonsäure-äthylester** $C_7H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3): CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 656; E I 230). Der Schmelzpunkt schwankt je nach dem zum Umkrystallisieren verwendeten Lösungsmittel zwischen 171° (aus verd. Alkohol) und 158—160° (aus trocknem Äther) (HINKEL, HEY, *R.* **48**, 1281, 1284). Schwer löslich in Äther. — Beim Kochen mit Wasser entsteht 4-Methyl-uracil, beim Kochen mit Alkohol erhält man Harnstoff und Acetessigester. Gibt beim Kochen mit 1 Mol Benzaldehyd in Alkohol in nur mäßiger Ausbeute 2-Oxo-4-methyl-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester; kocht man das Reaktionsgemisch unter Zusatz von 1 Mol Acetessigester, so entsteht neben größeren Mengen des Pyrimidin-Derivats wenig 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester.

β-Amino-β-ureido-buttersäure-äthylester $C_7H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 659; E I 230). *B.* Aus Harnstoff und Acetessigester in alkoh. Ammoniak (HINKEL, HEY, *R.* **48**, 1284). — Liefert beim Erhitzen mit je 1 Mol Benzaldehyd und Acetessigester in Alkohol viel 2.6-Dimethyl-4-phenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und wenig 2-Oxo-4-methyl-6-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester.

β-Oximino-buttersäure-äthylester, Acetessigsäure-äthylester-oxim $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 657; E I 230). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in Alkohol + 50%iger Schwefelsäure oder besser in 50%iger Schwefelsäure unter Kühlung β-Amino-buttersäure (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 34). Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium entstehen Acetessigester und Ammoniak (G. *B.* **57**, 1648).

Acetessigsäure-äthylester-semioxamazon $C_8H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 657). Liefert beim Erhitzen auf 130—135° Oxamid, „Cyclo-oxalylhydrazid" (E II **2**, 514) und 4.5'-Dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)] (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4547) (WILSON, PICKERING, *Soc.* **127**, 967).

```
                      CH3
                      C
CH3·C————————————C/   \\CH
    ||           ||      |
    N\        /C\       /CO
      NH            O
```

Acetessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 658; E I 231). F: 133° (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 93). — Gibt mit 50%iger Kalilauge 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 98).

Acetessigsäure-äthylester-[4-amino-semicarbazon] $C_7H_{14}O_3N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von Acetessigester und Carbohydrazid in absol. Alkohol (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1259). — Gelb-

liche Tafeln (aus Alkohol). F: 219°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Gibt bei längerem Kochen in absol. Alkohol Diacetessigesterhydrazidicarbohydrazon (s. u.) und Hydrazin. Bei 1-stdg. Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd-Atmosphäre unter vermindertem Druck entstehen Hydrazin, 4-Amino-urazol und 4.5'-Dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)] (s. Formel auf Seite 423; Syst. Nr. 4547).

1.5-Bis-carbäthoxy-isopropyliden-carbohydrazid, „Diacetessigestercarbohydrazon" $C_{13}H_{22}O_5N_4$ = CO[NH·N:C(CH_3)·CH_2·CO_2·C_2H_5]$_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei $3^1/_2$-stdg. Kochen von 2 Mol Acetessigester mit 1 Mol Carbohydrazid in absol. Alkohol (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1260). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 196°. — Gibt bei 1-stdg. Erhitzen auf den Schmelzpunkt 4.5'-Dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)] (s. Formel auf Seite 423; Syst. Nr. 4547) und 4-Amino-urazol. Liefert bei 12-stdg. Kochen in absol. Alkohol Diacetessigesterhydrazidicarbohydrazon und 4.5'-Dimethyl-[pyrazolo-4'.3':5.6-pyron-(2)].

Hydrazodicarbonsäure-bis-carbäthoxyisopropylidenhydrazid, „Diacetessigester-hydrazidicarbohydrazon" $C_{14}H_{24}O_6N_6$ = [—NH·CO·NH·N:C(CH_3)·CH_2·CO_2·C_2H_5]$_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Acetessigsäure-äthylester-[4-amino-semicarbazon] oder von Diacetessigestercarbohydrazon in absol. Alkohol (MUNRO, WILSON, *Soc.* **1928**, 1260). — Tafeln (aus Alkohol). F: 213°.

Acetessigsäure-äthylester-thiosemicarbazon $C_7H_{13}O_2N_3S$ = H_2N·CS·NH·N:C(CH_3)·CH_2·CO_2·C_2H_5 (H 658). *B.* Zur Bildung aus Acetessigester und Thiosemicarbazidhydrochlorid (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2605) vgl. DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3** 32; *C.* **1926** II, 211.

Acetessigsäure-nitril, Cyanaceton C_4H_5ON = CH_3·CO·CH_2·CN (H 659). *B.* In geringer Menge bei der Umsetzung von Essigsäureäthylester oder Thioessigsäure-S-äthylester mit Acetonitril und Natrium (BAKER, REID, *Am. Soc.* **51**, 1570). — Kp: 120—125°.

β-Imino-butyronitril bzw. **β-Amino-crotonsäure-nitril** $C_4H_6N_2$ = CH_3·C(:NH)·CH_2·CN bzw. CH_3·C(NH_2):CH·CN, **Diacetonitril** (H 660; E I 231).

a) Labile Form. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Acetonitril in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 8, 17; *C.* **1923** I, 86). — F: 75—77°.

b) Stabile Form. Liefert beim Erwärmen mit Triphenylchlormethan in Pyridin auf dem Wasserbad β-[Triphenylmethyl-amino]-crotonsäure-nitril (BENARY, LOERTH, *B.* **57**, 1326). Bei der Umsetzung mit α.β-Dichlor-diäthyläther unter Kühlung mit Wasser und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 10%igem wäßrigem Ammoniak entsteht 2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin (B., LÖWENTHAL, *B.* **55**, 3430). Gibt mit Chloracetylchlorid in Pyridin + Äther unter Kühlung Chloracetyl-diacetonitril (S. 467) (B., LAU, *B.* **56**, 593). Bei der Umsetzung von Diacetonitril mit Zimtsäurechlorid in Pyridin + Äther unter Eiskühlung bilden sich β-Amino-α-cinnamoyl-crotonsäurenitril und β-Cinnamoylamino-crotonsäurenitril, während bei der Zugabe eines Gemischs von Diacetonitril und Zimtsäureäthylester zu Kaliumäthylat-Lösung nur β-Cinnamoylamino-crotonsäurenitril gebildet wird (B., HOSENFELD, *B.* **55**, 3424). Setzt sich mit Äthoxalylchlorid und Pyridin in absol. Äther unter Kühlung zu C-Äthoxalyl-diacetonitril (S. 502) um (B., SCHMIDT, *B.* **54**, 2161). Liefert mit Oxalylchlorid in Äther bei Gegenwart oder Abwesenheit von Pyridin 4.5-Dioxo-2.7-diimino-3.6-dicyan-octan (S. 513) (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, *B.* **56**, 917). Bei tropfenweiser Zugabe einer Lösung von Phenoxyacetylchlorid in Äther zu einer Mischung von Diacetonitril und Pyridin in Äther unter Eiskühlung entsteht β-Amino-α-phenoxyacetyl-crotonsäurenitril (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3419). Gibt mit Chlorameisensäureäthylester in Äther und Pyridin unter Eiskühlung eine Verbindung $C_{12}H_{15}O_2N_3$ (s. u.) (B., H., *B.* **55**, 3418, 3423). Liefert mit Äthylendiamin in überschüssiger Essigsäure N.N'-Äthylen-bis-diacetonitril (B., *B.* **60**, 1832).

Verbindung $C_{12}H_{15}O_2N_3$. *B.* Bei der Umsetzung von Diacetonitril mit Chlorameisensäureäthylester in Pyridin + Äther unter Eiskühlung (BENARY, HOSENFELD, *B.* **55**, 3418, 3423). — Blaßgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 129—130° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in anderen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Aufbewahren oder Erwärmen unter Bildung eines braunen, nach Pyridin riechenden Öls. Wird durch längere Einw. von Wasser oder Alkohol in ein gelbrotes, unlösliches Pulver verwandelt, das sich bei 265—280° unter Verkohlung zersetzt. Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak und Pyridin ab und hinterläßt ein braunes Öl.

β-Äthoxalylimino-butyronitril bzw. **β-Äthoxalylamino-crotonsäure-nitril** $C_8H_{10}O_3N_2$ = C_2H_5·O_2C·CO·N:C(CH_3)·CH_2·CN bzw. C_2H_5·O_2C·CO·NH·C(CH_3):CH·CN, **N-Äthoxalyl-diacetonitril** (H 661). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin und Alkohol Cyanisopropyliden-oxamidsäure-phenylhydrazid (BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2161).

β-Bromimino-butyronitril bzw. **β-Bromamino-crotonsäurenitril** $C_4H_5N_2Br$ = $CH_3 \cdot C(:NBr) \cdot CH_2 \cdot CN$ bzw. $CH_3 \cdot C(NHBr):CH \cdot CN$, **N-Brom-diacetonitril** (H 661). F: 123° bis 125° (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 18; *C.* **1923** I, 86).

Acetessigsäure-nitril-semicarbazon, Cyanaceton-semicarbazon $C_5H_8ON_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 661). Blättchen (aus Methanol). F: 164° (korr.) (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **8**, 12; *C.* **1923** I, 86).

Substitutionsprodukte der Acetessigsäure.

γ.γ.γ-Trifluor-acetessigsäure $C_4H_3O_3F_3$ = $CF_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit Salzsäure (D: 1,19) (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 721; *C.* **1927** I, 1287). — Krystallisiert aus dem Ätherextrakt des Reaktionsgemischs in zerfließlichen Nadeln mit 1 H_2O, die beim Erwärmen unter vermindertem Druck auf 55—77° wasserfrei werden; die wasserfreie Säure bildet pfefferartig riechende, sehr hygroskopische Prismen (aus Äther oder Chloroform) oder Nadeln (durch Sublimation). Schmelzpunkt der wasserfreien Säure: 72,8°, des Hydrats: 55,6°. Die wasserfreie Säure hat Kp_8: 79° und sublimiert schon bei niedrigerer Temperatur. Die wasserfreie Säure ist sehr leicht löslich in Äther und löst sich in Chloroform bei 50° zu etwa 20%; das Hydrat ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther zu ca. 20%. Kryoskopisches Verhalten des Hydrats in Eisessig: SWARTS. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung bei 25°: Sw. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck teilweise unter Bildung von α.α.α-Trifluor-aceton und Kohlendioxyd. Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes zersetzt sich rasch unter Bildung von α.α.α-Trifluor-aceton und Natriumcarbonat. — $AgC_4H_2O_3F_3$. Mikrokrystalliner Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Schwärzt sich beim Aufbewahren, selbst im Dunkeln.

γ.γ.γ-Trifluor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_7O_3F_3$ = $CF_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. Bestimmung des Enol-Gehalts durch Bromtitration in Äthylalkohol und durch Bildung des Kupfersalzes: SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 681; *C.* **1927** I, 1286. Das Gleichgewicht Enol ⇄ Keton ⇄ Hydrat wird in Gegenwart von Wasser infolge Hydratbildung nach rechts, in Gegenwart von absol. Alkohol nach links verschoben. Bei tiefen Temperaturen überwiegt der Gehalt an Keton; bei —10° und darunter ist die Ketonform allein beständig. — *B.* Aus Trifluoressigsäure-äthylester und Äthylacetat bei Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (SWARTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 414; *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 680, 692; *C.* **1927** I, 996, 1286). Theoretische Deutung des Verlaufs dieser Kondensation: W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1. Bd. [Leipzig 1940], S. 269. Bei der Einw. der Natriumverbindung des Orthotrifluoressigsäure-diäthylesters auf Äthylacetat bei Siedetemperatur (Sw., *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 414; *C.* **1927** I, 996). — Erstarrt bei —39,1°. Kp_{757}: 131,5°; Kp_{22}: 41°. $D^{15,5}$: 1,2586. $n_\alpha^{15,5}$: 1,37562; $n_D^{15,5}$: 1,37830; $n_\beta^{15,5}$: 1,38504; $n_\gamma^{15,5}$: 1,39056. Löslich in Alkohol und Äther unter Wärmeentwicklung. Löst sich langsam in ca. 120 Tln. Wasser. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: Sw. — Wird Trifluoracetessigester mit ca. $^1/_3$ des Gewichts an Wasser versetzt, so tritt erst nach einiger Zeit, in Gegenwart einer Spur Natronlauge hingegen sofort Vermischung unter Kontraktion (ca. 8%) und Wärmeentwicklung ein. Liefert beim längeren Kochen mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-trifluormethyl-pyrazolon-(5). — $C_6H_7O_3F_3 + H_2O$. Krystalle (aus einer Lösung von Trifluoracetessigester in der äquimolekularen Menge Wasser bei —50°). F: 25,7°. Nur in feuchter Luft haltbar. — $NH_4C_6H_6O_3F_3 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 86°. Sublimiert bei höherer Temperatur unter teilweiser Umwandlung in γ.γ.γ-Trifluor-β-imino-buttersäure-äthylester. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 80—100° γ.γ.γ-Trifluor-β-imino-buttersäureäthylester und γ.γ.γ-Trifluor-β-imino-buttersäureamid. — Natriumverbindung. Krystalle (aus Äther). Beginnt bei 175° zu schmelzen, zersetzt sich bei ca. 180° unter Bildung von Alkohol, Trifluoressigsäureäthylester, Trifluoracetessigsäureäthylester, Kohlendioxyd und anderen Produkten. Liefert beim Kochen mit Wasser Trifluoraceton, Natriumcarbonat und Kohlendioxyd. Stark verdünnte Säuren spalten die Natriumverbindung in der Wärme unter Bildung von Trifluoraceton; kalte konzentrierte Salzsäure oder 40%ige Schwefelsäure bewirken Verseifung zu Trifluoracetessigsäure. — $Cu(C_6H_7O_3F_3)_2$. Tiefgrüne Krystalle (aus Benzol). F: 186,5° (korr.). Sublimiert unter 6 mm Druck; zersetzt sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck. Sehr leicht löslich in Äther, sehr schwer in kaltem, löslich in warmem Benzol. Löst sich nicht in Essigsäure und wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht Kupferoxyd. — Aluminiumverbindung. Krystalle. F: 97°. Kp_{22}: 192—194° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. — $Fe(C_6H_7O_3F_3)_3$. Orangerote Nadeln (aus Äther). F: 95°. Kp_{16}: 189°. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Wird von kalter 5%iger Salzsäure nur schwer angegriffen. — $Co(C_2H_3O_2)_2 + C_6H_7O_3F_3$. Purpurrote Prismen.

Phenylhydrazon $C_{12}H_{13}O_2N_2F_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 61,2° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 717; *C.* **1927** I, 1287).

γ.γ.γ-Trifluor-β-imino-buttersäure-äthylester bzw. **γ.γ.γ-Trifluor-β-amino-crotonsäure-äthylester** $C_6H_8O_2NF_3$ = $CF_3 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CF_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Ammoniumverbindung des γ.γ.γ-Trifluor-acetessigsäure-äthylesters im Rohr auf 80—100° (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 690, 713; *C.* **1927** I, 1287). — Krystalle. F: 25,2°; E: 25,1—25,2°. Kp_{145}: 157,1—157,35°. Verflüchtigt sich bei Zimmertemperatur. Dampfdichte: Sw. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Petroläther. — Geht beim Behandeln mit Kupferacetat-Lösung langsam, bei Gegenwart von Essigsäure rasch in die Kupferverbindung des γ.γ.γ-Trifluor-acetessigsäure-äthylesters über. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure α.α.α-Trifluor-aceton.

γ.γ.γ-Trifluor-acetessigsäure-amid $C_4H_4O_2NF_3$ = $CF_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. — $NH_4C_4H_3O_2NF_3$. *B.* Durch Einw. von gasförmigem Ammoniak auf eine 40%ige Lösung von γ.γ.γ-Trifluor-acetessigester in Äther (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 690, 716; *C.* **1927** I, 1287). Krystalle. F: 97° (im zugeschmolzenen Rohr). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, sehr schwer in Chloroform. Gibt beim Erwärmen γ.γ.γ-Trifluor-β-imino-buttersäureamid und andere Produkte. — $Cu(C_4H_3O_2NF_3)_2$. Blauer Niederschlag. Löslich in siedendem Aceton zu 3%, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol.

γ.γ.γ-Trifluor-β-imino-buttersäure-amid bzw. **γ.γ.γ-Trifluor-β-amino-crotonsäure-amid** $C_4H_5ON_2F_3$ = $CF_3 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. $CF_3 \cdot C(NH_2): CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen der Ammoniumverbindung des γ.γ.γ-Trifluor-acetessigsäure-äthylesters im Rohr auf 80—100° sowie beim Erhitzen der Ammoniumverbindung des γ.γ.γ-Trifluor-acetessigsäure-amids (SWARTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 690, 715; *C.* **1927** I, 1287). — Krystalle. F: 137° (im zugeschmolzenen Rohr). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit stark verdünnten Säuren Trifluoraceton.

α-Chlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3Cl$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 662; E I 233). *B.* Zur Bildung aus Acetessigester und Chlor (MEWES, *A.* **245**, 59) und aus Acetessigester und Sulfurylchlorid (ALLIHN, *B.* **11**, 567) vgl. GAULT, KLEES, *Bl.* [4] **39**, 889. — Sehr beständiges Öl von stechendem, die Augen reizenden Geruch. Kp_{12}: 86—89° (G., KL.); Kp_{11}: 88—89° (MACBETH, *Soc.* **123**, 1125). n_D^{17}: 1,4420 (M.). — Wird durch Hydrazinhydrat unter Stickstoffentwicklung reduziert (M.). Liefert bei der Umsetzung mit Natriummalonester in Alkohol Essigsäureäthylester, Chloressigsäureäthylester, Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester und Propan-tetracarbonsäure-(1.2.2.3)-tetraäthylester; in Toluol auf dem Wasserbad erhält man 3-Oxy-buten-(2)-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester (S. 509) und geringe Mengen Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (G., KL., *Bl.* [4] **39**, 890, 900; vgl. *C. r.* **179**, 600). Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin und Chinolin bei 18—20°: TRONOW, AKIWISS, ORLOWA, Ж. **61**, 347, 348; *C.* **1929** II, 2550.

H. 662, Z. 6 v. u. statt „Syst. Nr. 4305" lies „H. **27**, *328".*

H 663, Z. 2 v. o. vor „BUCHKA" füge ein „SCHÖNBRODT, A. **253**, 191;".

γ-Chlor-acetessigsäure-methylester $C_5H_7O_3Cl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Atom Magnesium auf 2 Mol Chloressigsäuremethylester bei Gegenwart von wenig Quecksilber(II)-chlorid in Äther, Benzol oder Chloroform (HAMEL, *Bl.* [4] **29**, 394, 546; BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1897). — Reinigung über die Kupferverbindung (H.). — Bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{11}: 96—97°; D^0: 1,3048; n_D^{19}: 1,4590 (H.). — Wirkt ätzend auf die Haut (H.). — Gibt mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine intensiv rote Färbung (H.). — $Cu(C_5H_6O_3Cl)_2$. Hellgrünes Krystallpulver (aus Benzol). F: 173—174° (H., *Bl.* [4] **29**, 395). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol.

γ-Chlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3Cl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 663; E I 233). *B.* Durch Einw. von 1 Atom Magnesium auf 2 Mol Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von wenig Quecksilber(II)-chlorid in Äther, Benzol oder Chloroform (HAMEL, *Bl.* [4] **29**, 396, 400). Zur Bildung aus Chloressigsäureäthylester und Aluminiumamalgam nach PICHA, DOHT, WEISL (*M.* **27**, 1247) vgl. H., *Bl.* [4] **29**, 401. — Flüssigkeit. Erstarrt bei starker Kühlung zu Krystallen. F: ca. —8°; Kp: ca. 205° (Zers.); Kp_{12}: 102°; D^0: 1,2292; n_D^{17}: 1,4545 (H.). Fast unlöslich in Wasser; mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln (H.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Chloraceton (H.). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad Succinylobernsteinsäurediäthylester (Syst. Nr. 1353a) und andere Produkte; dieselbe Kondensation wird auch durch wäßr. Natriumphenolat-Lösung, verd. Natronlauge, Ammoniak oder Ammoniak + Äther, Kaliumacetat allein oder in Gegenwart von Alkohol oder Benzol, durch Natriummalonester oder Dimethylamin in Benzol oder durch Phthalimidkalium bewirkt (SOMMELET, COUROUX, *Bl.* [4]

29, 403, 405). Gibt bei gelindem Kochen mit Orthoameisensäureäthylester in Acetanhydrid γ-Chlor-α-äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester (BENARY, EBERT, *B.* 56, 1897). — Wirkt schwach reizend auf die Augen (H.). — Gibt mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol eine tiefrote Färbung (H.). — $Cu(C_6H_8O_3Cl)_2$. Grüne Nadeln (aus Benzol). Beginnt bei 160° sich zu zersetzen und schmilzt bei 167,5° (HAMEL, *Bl.* [4] 29, 397). — $Mg(C_6H_8O_3Cl)_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 170° (H.). Leicht löslich in heißem Methanol, in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze schwer löslich. — $Zn(C_6H_8O_3Cl)_2$. Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 121° (H.). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — $Ni(C_6H_8O_3Cl)_2$. Grüne Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 131—132° (H.).

γ-Chlor-acetessigsäure-isobutylester $C_8H_{13}O_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (HAMEL, *Bl.* [4] 29, 399). — Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Kp_{11}: 118°. D^0: 1,1426. n_D^{17}: 1,4521. — $Cu(C_8H_{12}O_3Cl)_2$. F: 126,5° (Kapillare), 131° (Maquennescher Block). Leicht löslich in heißem Benzol.

α.α-Dichlor-acetessigsäure-äthylester $C_6H_8O_3Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 663; E I 233). *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Sulfurylchlorid auf α-Chlor-acetessigsäureäthylester (MACBETH, *Soc.* 123, 1125). — Kp_{756}: 205—207°; Kp_{11}: 91°. n_D^{17}: 1,4492. — Wird durch Hydrazinhydrat unter Stickstoffentwicklung reduziert (M.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin und Chinolin bei 18—20°: TRONOW, AKIWISS, ORLOWA, Ж. 61, 347, 348; *C.* 1929 II, 2550.

α-Brom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 664; E I 233). *B.* Zur Bildung durch Bromierung von Acetessigester vgl. GAULT, KLEES, *Bl.* [4] 39, 884; SMITH, *Am. Soc.* 44, 216. Bei der Umsetzung von Acetessigester mit N-Bromphthalimid in Äther unter Kühlung (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* 54, 484). — Kp_{15}: 104—110° (G., KL.); Kp_{13}: 99—102° (MACBETH, *Soc.* 123, 1126). — Die Umlagerung in γ-Brom-acetessigsäure-äthylester wird durch Spuren von Bromwasserstoffsäure katalytisch beschleunigt (G., KL.). Macht aus saurer Kaliumjodid-Lösung quantitativ Jod frei (M.). Wird durch Hydrazinhydrat unter Stickstoffentwicklung reduziert (M.). Versuche zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Hydrolyse durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 40°: HEDELIUS, *Ph. Ch.* 96, 358. Gibt bei der Umsetzung mit Natriummalonester in Alkohol oder Äther unter Kühlung Malonsäurediäthylester, geringe Mengen Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und ölige Produkte; daneben wurde einmal Succinylobernsteinsäurediäthylester (Syst. Nr. 1353a) erhalten (G., KL.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin und Chinolin bei 18—20°: TRONOW, AKIWISS, ORLOWA, Ж. 61, 347, 348; *C.* 1929 II, 2550.

γ-Brom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 664; E I 233). *B.* Beim Erwärmen von Acetessigester mit Bromcyan auf 90—100° (STEINKOPF, *A.* 430, 101). — Kp_{15}: 115—120° (MACBETH, *Soc.* 123, 1126). — Verhalten gegen Hydrazinhydrat: M. Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin und Chinolin bei 18—20°: TRONOW, AKIWISS, ORLOWA, Ж. 61, 347, 348; *C.* 1929 II, 2550.

α.α-Dibrom-acetessigsäure-äthylester $C_6H_8O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 665). Kp_{13}: 120—124° (MACBETH, *Soc.* 123, 1126). — Wird durch Hydrazinhydrat unter Stickstoffentwicklung reduziert.

α-Jod-acetessigsäure-äthylester $C_6H_9O_3I = CH_3\cdot CO\cdot CHI\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 666).

H 666, Z. 6 v. u. statt „2248" lies „2548".

Schwefelanaloga der Acetessigsäure.

Thioacetyl-essigsäure bzw. **β-Mercapto-crotonsäure** $C_4H_6O_2S = CH_3\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. $CH_3\cdot C(SH):CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von verdünnter wäßriger oder alkoholischer Natronlauge auf den Methylester oder auf den Äthylester (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] 124, 4, 18). — Sehr unbeständig. Geht bei geringem Erwärmen in Thioaceton über.

Thioacetyl-essigsäure-methylester bzw. **β-Mercapto-crotonsäure-methylester** $C_5H_8O_2S = CH_3\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. $CH_3\cdot C(SH):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] 124, 16). — Reinigung über das Bleisalz. — Tiefrote Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Kp_{12}: 68—69°. $D_4^{20,5}$: 1,1124. $n_D^{20,5}$: 1,5222. Die Farbe verblaßt beim Aufbewahren. — Gibt beim Behandeln mit kalter wäßriger oder alkoholischer Natronlauge eine relativ beständige Natriumverbindung; erst nach mehrtägigem Aufbewahren erfolgt teilweise Verseifung zu β-Mercapto-crotonsäure. Die alkoh. Lösung gibt mit wäßr. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine intensiv blaue Färbung. — Kupfersalz. Krystalle. Löst sich in Chloroform mit gelber Farbe. — Quecksilbersalz. Amorph. — $Pb(C_5H_7O_2S)_2$. Gelbe Flocken.

Thioacetyl-essigsäure-äthylester bzw. **β-Mercapto-crotonsäure-äthylester** $C_6H_{10}O_2S = CH_3\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3\cdot C(SH):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 233). *B.* Beim

Kochen von 1 Mol β-Chlor-isocrotonsäureäthylester mit 3 Mol Natriumhydrosulfid in Alkohol unter gleichzeitigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] **124**, 7). — Reinigung über das Bleisalz. — Tiefrotes Öl. Kp_{18}: 77°. $D_4^{20,5}$: 1,0747. $n_D^{20,5}$: 1,5375. Nimmt beim Aufbewahren eine hellrote Farbe an. Löslich in Natriumhydroxyd- und Natriumcarbonat-Lösung, unlöslich in Kaliumdicarbonat-Lösung. — Liefert beim Aufbewahren mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge geringe Mengen β-Mercaptocrotonsäure, beim Erwärmen mit starken Alkalilaugen entsteht Alkalisulfid. Beim Aufbewahren mit Chlorwasserstoff in Eisessig bildet sich Thioaceton. Spaltet bei der Einw. von Anilin oder Phenylhydrazin Schwefelwasserstoff ab. Gibt mit Eisen(III)-chlorid in sehr verdünnter wäßrig-alkoholischer Lösung eine tiefblaue Färbung, die bei weiterem Zusatz von Eisen(III)-chlorid-Lösung verschwindet. — $Pb(C_6H_9O_2S)_2$. Ist in trocknem Zustand sehr beständig; beim Aufbewahren in verd. Alkohol sowie beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder verd. Schwefelsäure tritt Zersetzung ein.

Acetylthioessigsäure-S-äthylester, Acetthiolessigsäure-äthylester $C_6H_{10}O_2S = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. Der Gehalt an Enolform beträgt bei Zimmertemperatur 30,8% (ermittelt durch Bromtitration) (BAKER, REID, *Am. Soc.* **51**, 1569). — *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Natrium auf Thioessigsäure-S-äthylester (B., R., *Am. Soc.* **51**, 1568). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_2: 60°. D_4^0: 1,0917; D_4^{25}: 1,0684. n_D^{25}: 1,4885. Unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Äther und Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum unter Bildung von Dehydracetsäure (Syst. Nr. 2491). Liefert beim Kochen mit 5%iger Natronlauge Aceton; beim Erhitzen mit konz. Alkalilauge erhält man Essigsäure. Bei der Umsetzung von Acetylthioessigsäure-S-äthylester mit Acetonitril in Gegenwart von Natrium bilden sich geringe Mengen Cyanaceton. Gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine tiefrote Färbung, mit $NaHSO_3$ einen weißen, krystallinen Niederschlag. — $Cu(C_6H_9O_2S)_2$. Grüne Krystalle. Zersetzt sich bei 110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. — Die Salze anderer Metalle zersetzen sich beim Aufbewahren unter Bildung von Metallsulfiden.

3. ***3-Oxo-propan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-buttersäure, β-Formyl-propionsäure, Bernsteinaldehydsäure, Succinaldehydsäure*** $C_4H_6O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 667; E I 234). *B.* Beim Erhitzen von Formylbernsteinsäure-diäthylester mit Wasser auf 120—130° nach WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE (*A.* **363**, 353) erhielt SUGASAWA (*J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 65; *C.* **1927** I, 1463) nicht γ-Oxo-buttersäure, sondern γ-Oxo-buttersäureäthylester; beim Erhitzen von Formylbernsteinsäure-diäthylester mit Wasser auf 140° erhält man ein Gemisch von 1 Tl. freier Säure und 2 Tln. Äthylester. Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf γ.γ-Diäthoxy-buttersäure (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 33; *C.* **1926** II, 1129). — Leicht löslich in Wasser (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 70). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in Gegenwart von etwas Kalilauge in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme (C.). Liefert beim Erwärmen mit 0,5 n-Natronlauge auf dem Wasserbad, Neutralisieren mit 0,25 n-Schwefelsäure und nachfolgender Umsetzung mit Semicarbazid das Semicarbazon des γ-[α-Formyl-β-carboxy-äthyl]-butyrolactons (Syst. Nr. 2620) (C., *A. ch.* [9] **17**, 88). Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid auf 50—60° γ-Chlor-butyrolacton; mit 2 Mol Phosphorpentachlorid erhält man Succinylchlorid (C., *A. ch.* [9] **17**, 90). Liefert beim Behandeln mit 1,2 Mol Malonsäure in Gegenwart von Pyridin und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad die höherschmelzende Form der Buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4) (C., *A. ch.* [9] **17**, 111). Gibt beim Erhitzen mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in absol. Alkohol 6.7-Benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-[β-propionsäure]-(2) (C., *A. ch.* [9] **17**, 77). — Gibt mit fuchsinschwefliger Säure eine violette Färbung (C.). — $CaC_8H_{10}O_6 + 2H_2O$. Krystalle (C., *A. ch.* [9] **17**, 79).

4-Nitro-phenylhydrazon. Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 76).

Trimere β-Formyl-propionsäure $C_{12}H_{18}O_9$ =

$$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\left\langle\begin{array}{l}O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \quad\;\;>O\\ O\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{array}\right.$$

(?) (E I 234; vgl. H 667). Gibt bei der Veresterung mit alkoh. Salzsäure Bernsteinaldehydsäure-äthylester (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 100). Liefert beim Erwärmen mit 0,5 n-Natronlauge auf dem Wasserbad, Neutralisieren mit 0,25 n-Schwefelsäure und nachfolgender Umsetzung mit Semicarbazid das Semicarbazon des γ-[α-Formyl-β-carboxy-äthyl]-butyrolactons (Syst. Nr. 2620) (C., *A. ch.* [9] **17**, 88). Über die Umsetzung mit 1 Mol Thionylchlorid oder 1 Mol Phosphorpentachlorid sowie mit 2 Mol Phosphorpentachlorid s. die Angaben bei der monomeren β-Formyl-propionsäure.

Verbindung $C_8H_{10}O_5$ (E I 234). Gibt beim Aufbewahren mit alkoh. Salzsäure Bernsteinaldehydsäure-äthylester (S. 429) und geringe Mengen γ.γ-Diäthoxy-buttersäure-äthylester (S. 429) (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 85). Liefert beim Erwärmen mit 0,5 n-Natronlauge

auf dem Wasserbad, Neutralisieren mit 0,25 n-Schwefelsäure und nachfolgender Umsetzung mit Semicarbazid das Semicarbazon des γ-[α-Formyl-β-carboxy-äthyl]-butyrolactons (Syst. Nr. 2620). Liefert bei der Einw. von Semicarbazid Bernsteinaldehydsäure-semicarbazon.

γ.γ-Diäthoxy-buttersäure, Bernsteinaldehydsäure-diäthylacetal $C_8H_{16}O_4$ = $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 667). Liefert mit verd. Schwefelsäure β-Formyl-propionsäure (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 33; *C.* **1926** II, 1129).

γ-Oximino-buttersäure, Bernsteinaldehydsäure-oxim $C_4H_7O_3N$ = $HO\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben β-Cyan-propionsäure-äthylester bei der Destillation von Formylbernsteinsäure-diäthylester-oxim unter 18 mm Druck (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 53, 56). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Kp_{18}: 157—161°.

b) Niedrigerschmelzende Form (E I 234). *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf β-Formyl-propionsäure (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 76). — Krystalle (aus Äther). F: 102° bis 103°. — Geht beim Aufbewahren langsam in die höherschmelzende Form über (C., *A. ch.* [9] **17**, 54).

Bernsteinaldehydsäure-semicarbazon $C_5H_9O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 668; E I 234). *B.* Bei der Verseifung von Bernsteinaldehydsäure-äthylester-semicarbazon mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 65; *C.* **1927** I, 1463). Bei der Einw. von Semicarbazid auf die Verbindung $C_8H_{10}O_5$ (S. 428) (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 85). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (S.), 194—195° (geringe Zersetzung; Quecksilberbad), 220° (Maquennescher Block) (C., *A. ch.* [9] **17**, 75).

Bernsteinaldehydsäure-äthylester $C_6H_{10}O_3$ = $OHC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 234). *B.* Beim Erhitzen von Formylbernsteinsäurediäthylester mit Wasser auf 120—130° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 65; *C.* **1927** I, 1463). Beim Aufbewahren der Verbindung $C_8H_{10}O_5$ (S. 428) mit alkoh. Salzsäure, neben geringen Mengen γ.γ-Diäthoxy-buttersäure-äthylester (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 85). — Kp_{12}: 84—85° (C.), 82—83° (S.). — Gibt mit überschüssigem Hydrazinhydrat 6-Oxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin (Syst. Nr. 3560) (C., *A. ch.* [9] **17**, 102). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Malonester in Gegenwart von Diäthylamin auf dem Wasserbad, Verseifen mit siedender verdünnter Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 140° Butan-dicarbonsäure-(1.4)-essigsäure-(2) (C., *A. ch.* [9] **17**, 108). Beim Schütteln der äther. Lösung mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser und nachfolgenden Behandeln mit konz. Salzsäure entsteht Glutaminsäure (S.). Liefert bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 3-Äthyl-octandiol-(3.6) (C., *A. ch.* [9] **17**, 103).

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{12}H_{15}O_4N_3$. F: 80—81° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 101).

Bernsteinaldehydsäure-äthylester-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 100), 137—138° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 65; *C.* **1927** I, 1463). — Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur Bernsteinaldehydsäure-semicarbazon (S.).

γ.γ-Diäthoxy-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{20}O_4$ = $(C_2H_5\cdot O)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 668; E I 234). *B.* In geringer Menge beim Aufbewahren der Verbindung $C_8H_{10}O_5$ (S. 428) mit alkoh. Salzsäure (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 85). Beim Aufbewahren von γ-Chlor-butyrolacton mit absol. Alkohol (C., *A. ch.* [9] **17**, 91). — Kp_{15}: 103°. — Liefert bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther 3.6-Diäthyl-octandiol-(3.6) und 5-Äthoxy-2.2-diäthyl-tetrahydrofuran (C., *A. ch.* [9] **17**, 112).

4. ***1-Oxo-propan-carbonsäure-(2), β-Oxo-isobuttersäure, α-Formyl-propionsäure*** bzw. ***1-Oxy-propen-(1)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α-methyl-acrylsäure*** $C_4H_6O_3$ = $OHC\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. $HO\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Formyl-propionsäure-äthylester $C_6H_{10}O_3$ = $OHC\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 669; E I 234). *B.* Zur Bildung aus Ameisensäureäthylester und Propionsäureäthylester nach WISLICENUS (*B.* **20**, 2934) vgl. HARKINS, JOHNSON, *Am. Soc.* **51**, 1240. — Liefert mit 90%igem Hydrazin in Wasser 4-Methyl-pyrazolon-(3) (Syst. Nr. 3562) (v. AUWERS, BÄHR, *J. pr.* [2] **116**, 81 Anm. 2). Gibt bei der Einw. auf Natriumcyanessigester in Alkohol γ-Methyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* **121**, 1782). [HILLGER]

4. Oxo-carbonsäuren $C_5H_8O_3$.

1. ***1-Oxo-butan-carbonsäure-(1), α-Oxo-n-valeriansäure, Butyrylameisensäure*** $C_5H_8O_3$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

α-Oximino-n-valerianhydroximsäure-chlorid $C_5H_9O_2N_2Cl$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CCl:N\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Methylpropylketon mit 3 Mol Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur und Erwärmen des entstandenen

gelben Öls mit konzentrierter wäßriger Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung auf dem Wasserbad (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 120). — Nadeln (aus Toluol). F: 154° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Toluol und Ligroin. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.

2. ***2-Oxo-butan-carbonsäure-(1), β-Oxo-n-valeriansäure, Propionylessigsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Propionylessigsäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 671; E I 235). Beim Behandeln einer Lösung von Propionylessigsäure-äthylester in Eisessig mit konzentrierter wäßriger Natriumnitrit-Lösung, Eintragen von Zinkstaub und nachfolgenden Erwärmen entsteht 3.5-Diäthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (H. FISCHER, STANGLER, *A.* **459**, 94); versetzt man nach der Einw. von Natriumnitrit mit Acetessigester und erwärmt danach mit Zinkstaub, so bildet sich 5-Methyl-3-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (F., ST., *A.* **459**, 68, 81).

H 671, Z. 10 v. o. statt „**132**, *970*" *lies* „**137**, *978*".

β-Imino-n-valeriansäure-äthylester bzw. **β-Amino-β-äthyl-acrylsäure-äthylester** $C_7H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyanessigester und Äthylmagnesiumbromid in Äther (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 394; *C.* **1924** I, 1364). — Flüssigkeit von leichtem Schimmelgeruch. Kp_{12}: 100—103°. D_4^{20}: 1,0169. n_D^{20}: 1,4938. — Gibt ein α-Naphthylcarbamidsäure-Derivat vom Schmelzpunkt 135—136°.

β-Oximino-n-valeriansäure-äthylester, Propionylessigsäure-äthylester-oxim $C_7H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von 1 Mol Propionylessigsäure-äthylester und 1 Mol Anilin mit konzentrierter wäßriger Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung und Ausschütteln des Reaktionsprodukts mit Äther (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 35). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden im Kältegemisch β-Amino-n-valeriansäure.

3. ***3-Oxo-butan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-n-valeriansäure, β-Acetyl-propionsäure, Lävulinsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 671; E I 235). *B.* Neben anderen Produkten bei der Ozonspaltung von Squalen (MAJIMA, KUBOTA, *Japan. J. Chem.* **1**, 24; *C.* **1923** III, 734; HEILBRON, OWENS, SIMPSON, *Soc.* **1929**, 879). Beim Erhitzen von Methylheptenon-peroxyd(?) (E II **1**, 798) mit Wasser im Rohr auf 140° (HEI., O., S.). Beim Kochen von δ-Methoxy-lävulinaldehyd-dimethylacetal (E II **1**, 896) mit 0,5n-Salzsäure (PUMMERER, GUMP, *B.* **56**, 1006). Beim Kochen von Furfurylalkohol mit verd. Salzsäure (PU., GU.). Beim Erhitzen von 5-Oxymethyl-furfurol, Glucose oder Fructose mit Wasser im Autoklaven auf 155—160° (TANAKA, Sexagint, Festschr. für Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 13, 18, 23; *C.* **1928** I, 2080). Beim Erhitzen von 5-Äthoxymethyl-furfurol mit wäßr. Oxalsäure-Lösung im Rohr auf 135—140° (PU., GU.). Beim Kochen von 1.2-Dimethyl-Δ^3-pyrrolon-(5) mit 5%iger Schwefelsäure (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1** [1929], 127). Aus 3-Methyl-pyridazinon-(5)-carbonsäure-(5)-äthylester durch Einw. von überschüssiger konzentrierter Salzsäure anfangs bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (GAULT, SALOMON, *A. ch.* [10] **2**, 200). Bei längerem Erhitzen von Guanin-2-desoxy-d-ribosid (Syst. Nr. 4749 C) mit 10%iger Schwefelsäure im Rohr auf 130° (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **83**, 809; vgl. L., MIKESKA, MORI, *J. biol. Chem.* **85**, 785); wird ebenso aus β-2-Desoxy-l-ribose erhalten (L., Mo., *J. biol. Chem.* **83**, 816). — Bei der trocknen Destillation von Saccharose unter gewöhnlichem Druck (HIDAKA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **11**, 549; *C.* **1929** I, 1834). Über den Mechanismus der Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen vgl. PUMMERER, GUMP, *B.* **56**, 1001; LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **83**, 806. — Darstellung durch Erhitzen von Saccharose oder Stärke mit verd. Salzsäure: MCKENZIE, *Org. Synth.* Coll. Vol. I [1932], 328; deutsche Ausgabe, S. 332.

F: 33° (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1** [1929], 127), 35° (SCHUETTE, SAH, *Am. Soc.* **48**, 3164). Kp_{23}: 150—152° (LU.); Kp_4: 135° (SCH., SAH). Dichte von unterkühlter Lävulinsäure bei 18°: 1,147 (VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 10). Viscosität bei 20°: VO., WA. Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Durch mechanische Rotation erzwungene Doppelbrechung: VO., WA. Verteilung zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 222, 229; zwischen Wasser und Äther bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 622.

Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)- und Eisen(III)-ammoniumsulfat bei 30°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 45. Reduktion zu γ-Valerolacton mit Natrium und alkoh. Natronlauge: SCHUETTE, SAH, *Am. Soc.* **48**, 3164. Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes gibt bei der Einw. von Wasserstoff unter 63 Atm. Druck bei 225—230° in Gegenwart von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd n-Valeriansäure, γ-Oxy-n-valeriansäure, Ameisensäure, Methan und Kohlendioxyd (RASUWAJEW, *B.* **61**, 639; Ж. **60**, 915). Liefert bei der Hydrierung in 25%igem alkoholischem Ammoniak in Gegenwart von

Palladiumschwarz bei 10—15° γ-Amino-n-valeriansäure und γ-Valerolacton (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 309). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Chloroform, Wasser und verd. Mineralsäuren bei 25°: HUGHES, WATSON, *Soc.* **1929**, 1953. Lävulinsäure gibt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad Lävulinsäure-hydrazid-azin (BENNETT, *Am. Soc.* **50**, 1748). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol erhält man Lävulinsäure-azin (BE.). Beim Behandeln mit Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff und wenig Äther unter Kühlung entsteht δ-Chlor-δ-oximino-lävulinsäure (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 124). Das Methylaminsalz liefert bei der Destillation wenig 1.2-Dimethyl-Δ^3-pyrrolon-(5) (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1** [1929], 128). Bei der Einw. von Phenylisocyanid in Äther erhält man γ-Valerolacton-γ-carbonsäure-anilid (PASSERINI, *G.* **53**, 332). Lävulinsäure gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Dimethylamin-hydrochlorid auf 100—110°, Versetzen mit Paraformaldehyd und weiteren Erhitzen im Vakuum auf 110° ε-Dimethylamino-γ-oxo-n-capronsäure-hydrochlorid (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1114). Bei analoger Umsetzung mit Piperidinhydrochlorid und Paraformaldehyd entsteht ε-Piperidino-γ-oxo-n-capronsäure-hydrochlorid (MA., B.). Gibt beim Behandeln mit 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther Isocaprolacton (PORTER, *Am. Soc.* **45**, 1086). Mit 2 Mol Äthylmagnesiumbromid entsteht γ-Methyl-γ-äthyl-butyrolacton (Po.). — Reduktion von Methylenblau durch Lävulinsäure in Gegenwart von Bact. coli: QUASTEL, *Biochem. J.* **20**, 180.

Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1005. — Lävulinsäure gibt mit einer Lösung von Vanillin in konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die beim Aufbewahren in Blau übergeht (HIGASI, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **1**, 47; *C.* **1928** II, 1678). Mit Carbazol und Schwefelsäure entsteht eine schwach braune Färbung (DISCHE, *Bio. Z.* **189**, 79). Zur jodometrischen Bestimmung nach SAVARÈ (*G.* **36** II, 344) vgl. WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 45. Mikrochemischer Nachweis als Phenylhydrazon: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 105. — $UO_2(C_5H_7O_3)_2$. Gelbes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 230° (nach vorheriger Bräunung bei 200—210°) (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 240, 251). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

γ-Oximino-n-valeriansäure, Lävulinsäure-oxim $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 674). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in verdünnter schwefelsaurer Lösung γ-Amino-n-valeriansäure (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 38; *C.* **1926** I, 1794).

Lävulinsäure-semicarbazon $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 675). F: 191—192° (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **127**, 468).

Lävulinsäure-azin $C_{10}H_{16}O_4N_2 = [-N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen von lävulinsaurem Natrium mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (BENNETT, *Am. Soc.* **50**, 1747). — Sehr hygroskopischer Niederschlag. F: 119—120° (korr.). Unlöslich in Äther, Petroläther, kaltem Alkohol und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Alkohol oder Wasser 3-Methyl-pyridazinon-(6) (vgl. H **24**, 62) und Lävulinsäure. Wird an feuchter Luft langsam hydrolysiert.

Lävulinsäure-methylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 675; E I 236). *B.* Beim Kochen von δ-Methoxy-lävulinaldehyd-dimethylacetal mit 2n-methylalkoholischer Salzsäure (PUMMERER, GUMP, *B.* **56**, 1007). In geringer Menge beim Erhitzen von Furfurylalkohol mit 0,1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (P., G., *B.* **56**, 1002). — Kp_{14}: 85—86°. — 4-Nitro-phenylhydrazon. Nadeln (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 136°.

Lävulinsäure-methylester-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus 50%igem Methanol). F: 148—149° (unkorr.) (PUMMERER, GUMP, *B.* **56**, 1003). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, schwer in heißem Äther, unlöslich in Petroläther. — Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe.

Lävulinsäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 675; E I 236). *B.* Beim Kochen von Saccharose mit 2,5%iger alkoholischer Salzsäure (FRANZEN, SCHUHMACHER, *H.* **115**, 28). — Viscosität bei 20°: VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 15. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von Lävulinsäure-äthylester bei Gegenwart von amalgamiertem Zink bei 20° entstehen n-Valeriansäureäthylester, wenig β-Äthyliden-propionsäure-äthylester(?) und andere Produkte (STEINKOPF, WOLFRAM, *A.* **430**, 141). Reagiert mit Natriumäthylat in Äther unter Bildung harziger Produkte (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 330). Geschwindigkeit der Verseifung in saurer und alkalischer Lösung bei 25°: SKRABAL, PFAFF, AIROLDI, *M.* **45**, 150. Gibt beim Behandeln mit α-Brom-önanthsäure-äthylester und mit Jod aktiviertem Zink in Benzol das γ-Lacton des 3-Oxy-3-methyl-nonan-dicarbonsäure-(1.4)-äthylesters und Önanthsäureäthylester; bei folgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 150° erhält man das γ-Lacton der 3-Oxy-

3-methyl-nonan-dicarbonsäure-(1.4), 3-Methyl-nonen-(3)-dicarbonsäure-(1.4)-monoäthylester und 3-Methyl-nonen-(3)-carbonsäure-(1) (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 253). Liefert beim Aufbewahren mit Cyanessigester in alkoh. Ammoniak in der Kälte das Ammoniumsalz des 2.6-Dioxo-4-methyl-4-[β-carbäthoxy-äthyl]-3.5-dicyan-piperidins (Syst. Nr. 3369) (FARMER, ROSS, *Soc.* **127**, 2368).

γ-Oximino-n-valeriansäure-äthylester, Lävulinsäure-äthylester-oxim $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 675). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure an Bleikathoden im Kältegemisch γ-Amino-n-valeriansäure (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 40).

Lävulinsäure-äthylester-semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 675). Blättchen (aus Benzol). F: 150—153° (FRANZEN, SCHUMACHER, *H.* **115**, 26).

Lävulinsäure-amid $C_5H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ bzw. $\begin{array}{l}H_2C\text{—}CH_2\\ OC\cdot O\cdot C(NH_2)\cdot CH_3\end{array}$ bzw. $\begin{array}{l}H_2C\text{——}CH_2\\ OC\cdot NH\cdot C(OH)\cdot CH_3\end{array}$ (H 676). Zur Konstitution vgl. LUKEŠ, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 282, 617; *C.* **1929** II, 719; **1930** I, 2091.

Lävulinsäure-hydrazid $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (H 676). Ist als Hydrat des 3-Methyl-pyridazinons-(6) (vgl. H **24**, 62) erkannt worden (WOLFF, *A.* **394** [1912], 98).

Lävulinsäure-hydrazid-azin $C_{10}H_{20}O_2N_6 = [-N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2]_2$. Das Mol.-Gew. ist in Eisessig kryoskopisch bestimmt. — *B.* Beim Kochen von Lävulinsäure oder 3-Methyl-pyridazinon-(6) (vgl. H **24**, 62) mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (BENNETT, *Am. Soc.* **50**, 1748). — Krystalle. F: 219—220° (korr.). Unlöslich in Alkohol, Wasser und Äther. — Reagiert neutral und zeigt keine reduzierenden Eigenschaften.

β-Brom-γ-oxo-n-valeriansäure, β-Brom-lävulinsäure $C_5H_7O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 676). *B.* Zur Bildung aus Lävulinsäure und Brom in Salzsäure nach WOLFF (*A.* **264**, 233) vgl. HUGHES, WATSON, *Soc.* **1929**, 1953. — F: 56° (H., W.). — Geschwindigkeit der Einw. von Brom in Wasser bei 25°: H., W. Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumacetat in absol. Äther auf dem Wasserbad γ-Acetoxy-γ-methyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton (Syst. Nr. 2507) (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* **1**, 21; *C.* **1922** III, 712).

β.δ-Dibrom-γ-oxo-n-valeriansäure, β.δ-Dibrom-lävulinsäure $C_5H_6O_3Br_2 = CH_2Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 677). *B.* Aus Lävulinsäure durch Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform oder von 2 Mol Brom in verd. Salzsäure bei 25° (HUGHES, WATSON, *Soc.* **1929**, 1953). — F: 113°.

4. ***4-Oxo-butan-carbonsäure-(1), δ-Oxo-n-valeriansäure, γ-Formyl-buttersäure, Glutaraldehydsäure*** $C_5H_8O_3 = OHC\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ (H 678). *B.* Beim Ozonisieren von α-[Cyclopenten-(1)-yl]-isobernsteinsäure-diäthylester in feuchtem Chloroform und Zersetzen des Ozonids mit verd. Schwefelsäure (KON, SPEIGHT, *Soc.* **1926**, 2732).

5. ***3-Oxo-butan-carbonsäure-(2), α-Acetyl-propionsäure, α-Methyl-acetessigsäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-Methyl-acetessigsäure-methylester $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 679; E I 237). Kp_{13}: 70—71° (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3346). — Gibt bei der Einw. von Hydrazinhydrat in Wasser 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5) (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 85). Liefert beim Behandeln mit Hydrazinsulfat oder besser Hydrazinhydrochlorid in Gegenwart von verd. Methanol auf dem Wasserbad 5-Methoxy-3.4-dimethyl-pyrazol (Syst. Nr. 3506) (B., M., *R.* **45**, 428, 430). Beim Aufbewahren mit einer konz. Semicarbazid-Lösung entsteht α-Methyl-acetessigsäure-methylester-semicarbazon (B., M., *R.* **45**, 94). Mit Semicarbazid-hydrochlorid erhält man außerdem geringe Mengen 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (B., M., *R.* **45**, 94).

Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäure-methylester durch Einw. von Semicarbazid in konzentrierter wäßriger Lösung oder durch Einw. von Semicarbazidhydrochlorid (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 94). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Sehr schwer löslich in Petroläther, schwer in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Benzol.

α-Methyl-acetessigsäure-äthylester, α-Methyl-acetessigester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 679; E I 237). *B.* Aus Natriumacetessigester und Methylbromid in Alkohol (LUCAS, YOUNG, *Am. Soc.* **51**, 2537). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum der

Lösungen in Alkohol, Wasser und in Alkalilauge (quantitative Extinktionsmessung): MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 711. — Gibt beim Stehenlassen mit Natronlauge, Versetzen mit Natriumnitrit und Einleiten von Schwefeldioxyd bei 20—35° Dimethylglyoxim (REKSCHINSKY, *Trudy Inst. č. chim. Reakt.* **4**, 51; *C.* **1927** II, 41). Liefert beim Erhitzen mit l-Menthol auf 140—150° α-Methyl-acetessigsäure-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 885). Beim Behandeln eines Gemisches von α-Methyl-acetessigester, Salicylaldehyd und Überchlorsäure in Äther mit Chlorwasserstoff entsteht 3-Methyl-2-[2-oxy-styryl]-benzopyryliumperchlorat (Syst. Nr. 2407) (LÖWENBEIN, KATZ, *B.* **59**, 1379). Bei analoger Kondensation mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) erhält man 3-Methyl-2-[6-oxy-2.3-benzo-styryl]-[naphtho-1'.2':5.6-pyryliumperchlorat] (Syst. Nr. 2412) (LÖ., K.). Gibt mit Methyl-[2-oxy-styryl]-keton in Natriumäthylat-Lösung 2.3-Dimethyl-4-acetonyl-benzopyran (Syst. Nr. 2464) (HILL, *Soc.* **1928**, 257). Reagiert analog mit Phenyl-[2-oxy-styryl]-keton (HILL). Die Natriumverbindung gibt bei der Einw. von Brommalonsäure-diäthylester in Alkohol Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und andere Produkte; mit Äthylbrommalonsäurediäthylester entstehen Äthylmalonsäure-diäthylester und andere Produkte (GAULT, KLEES, *Bl.* [4] **39**, 1008). Beim Erhitzen mit der Kaliumverbindung des Cyanessigesters in Alkohol erhält man β.γ-Dimethyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester (HOPE, *Soc.* **121**, 2219). Liefert beim Schütteln mit Cyanessigester und Ammoniak β-Amino-α-methyl-crotonsäure-äthylester und eine bei ca. 320° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, die beim Kochen mit Natronlauge 2.6-Dioxy-4.5-dimethyl-3-cyan-pyridin (Syst. Nr. 3349) gibt (HOPE, *Soc.* **121**, 2222). Beim Behandeln von α-Methyl-acetessigester mit einer konzentrierten wäßrigen Semicarbazid-Lösung erhält man α-Methyl-acetessigsäure-äthylester-semicarbazon und als Nebenprodukt 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (Syst. Nr. 3563) (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 94); das Pyrazolon-Derivat entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der Einw. einer konzentrierten wäßrigen Semicarbazidhydrochlorid-Lösung (BA., MEY.). Die Natriumverbindung liefert beim Kochen mit Acetylsalicoylchlorid in Äther, Lösen des Reaktionsprodukts in Wasser und Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure 4-Oxy-3-methyl-cumarin (Syst. Nr. 2479) (HEILBRON, HILL, *Soc.* **1927**, 1706). Beim Behandeln mit diazotiertem p-Phenetidin entsteht Brenztraubensäure-äthylester-[4-äthoxy-phenylhydrazon] (JACOBSON, *A.* **427**, 220).

β-Imino-α-methyl-buttersäure-äthylester bzw. **β-Amino-α-methyl-crotonsäure-äthylester** $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C(NH_2):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 680). *B.* Beim Behandeln von β.γ-Dimethyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester oder α.β-Dimethyl-γ-cyan-glutaconsäure-diäthylester mit konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (HOPE, *Soc.* **121**, 2220). Beim Aufbewahren von 2-Methyl-1.2-dicyan-butan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester mit konz. Ammoniak, neben anderen Produkten (H., SHELDON, *Soc.* **121**, 2230).

α-Methyl-acetessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 237). *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäure-äthylester und einer konzentrierten wäßrigen Semicarbazid-Lösung, neben 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 94). — Schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol und Benzol.

α-Methyl-acetessigsäure-nitril, α-Acetyl-propionitril, α-Methyl-α-cyan-aceton $C_5H_7ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ (H 680; E I 237).

Die von HENRY (*C.* **1900** I, 1123) und VAN REYMENANT (*C.* **1901** I, 95) aus Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung erhaltene, als α-Methyl-acetessigsäure-nitril (H **3**, 680) beschriebene Verbindung, die von YOUTZ, PERKINS (*Am. Soc.* **51**, 3512 Anm. 5) als 4.5-Dimethyl-isoxazol aufgefaßt wurde, wird als α.β-Dimethyl-glycidsäure-nitril (Syst. Nr. 2572) erkannt (JUSTONI, *G.* **69** [1939], 378). Das von VLADESCO (*Bl.* [3] **6**, 814) aus Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton und Kaliumcyanid in alkoh. Lösung erhaltene Präparat ist ein Gemisch von α.β-Dimethyl-glycidsäure-nitril mit wenig α-Methyl-acetessigsäure-nitril (J.); in den Präparaten von MOHR (*J. pr.* [2] **75**, 551; **90**, 198) und von v. BRAUN, RUDOLPH (*B.* **67** [1934], 1770) hat dagegen wahres α-Methyl-acetessigsäure-nitril vorgelegen (J.); dies trifft wahrscheinlich auch für das Präparat von CLAISEN (*B.* **42**, 61 Anm.) zu (Beilstein-Redaktion).

α-Chlor-α-methyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 681; E I 237). Kp_{18}: 81° (MACBETH, *Soc.* **123**, 1125). — Reagiert mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol unter Stickstoff-Entwicklung (M.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin bei 18—20°: TRONOW, AKIWISS, ORLOWA, Ж. **61**, 345; *C.* **1929** II, 2550.

α-Brom-α-methyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäure-äthylester und Brom bei 0° unter Durchleiten von Luft (MACBETH, *Soc.* **123**, 1126). — Öl. Kp_{10}: 93°; n_D^{17}: 1,4560 (M.). Löslich in Alkohol (M.). — Reagiert mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol unter Stickstoff-Entwicklung (M.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin und Chinolin bei 18—20°: TRONOW, AKIWISS, ORLOWA, Ж. **61**, 345; *C.* **1929** II, 2550.

γ-Brom-α-methyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{11}O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Reaktion mit Pyridin und Chinolin bei 18—20°: TRONOW, AKIWISS, ORLOWA, Ж. 61, 345; C. 1929 II, 2550.

6. ***1-Oxo-butan-carbonsäure-(2), Äthylmalonaldehydsäure, α-Formylbuttersäure*** bzw. ***1-Oxy-buten-(1)-carbonsäure-(2), α-Oxymethylen-buttersäure*** $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CHO)\cdot CO_2H$ bzw. $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Mischung von Buttersäureäthylester und Ameisensäureäthylester in eine äther. Suspension von Natrium (INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1782). — Kp_{15}: 100°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumcyanessigester in Alkohol γ-Äthyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylester.

7. ***4-Oxo-butan-carbonsäure-(2), β-Formyl-isobuttersäure, Brenzweinsäurehalbaldehyd*** $C_5H_8O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_7H_{12}O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 238).

E I 238, Z. 23—24 v. o. statt „6-Oxo-4-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin" lies „3-Oxo-4-methyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridazin".

8. ***1-Oxo-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), α-Oxo-isovaleriansäure, Isobutyrylameisensäure, Dimethylbrenztraubensäure*** $C_5H_8O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 682). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Isopropylisocrotylcarbinol mit Kaliumpermanganat-Lösung (KRESTINSKI, Ж. 52, 81; *B.* 55, 2767). Bei der Oxydation von α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein mit Kaliumpermanganat, neben Isovaleriansäure (TISCHTSCHENKO, *Bl.* [4] 37, 630). Beim Stehenlassen des Äthylesters mit 5%iger Kalilauge (SEN, *Bio. Z.* 143, 198). Durch Verseifung von Isobutyrylcyanid mit verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (TSCHELINZEW, SCHMIDT, *B.* 62, 2213; Ж. 61, 1998). Beim Kochen der Verbindung $C_7H_{11}O_3N$ (s. bei Chloracetyl-d-valin, Syst. Nr. 367) mit 25%iger Schwefelsäure (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 163, 264). Beim Kochen von 2.5-Dioxo-4-isopropyl-Δ^3-imidazolin-essigsäure-(1) mit 1n-Kalilauge (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* 471, 13). — F: ca. 24° (A., R.). Kp_{11}: 76—78° (SEN). Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (TSCH., SCH.). D_4^{20}: 0,9968; n_D^{16}: 1,3850; n_D^{20}: 1,3790 (TSCH., SCH.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (KR.). — Sehr unbeständig (TSCH., SCH.). Zersetzt sich bei der Einw. von Silbernitrat unter Bildung von Silbercarbonat (TSCH., SCH.). — Bei der Vergärung mit Brauereitrockenhefe bei 35° in Gegenwart von Natriumdisulfit und Acetatpuffer oder Dinatriumphosphat entsteht Isobutyraldehyd (SEN). — $Cu(C_5H_7O_3)_2$ (über Phosphorpentoxyd). Hellblau (A., R.). — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + H_2O$ (KRESTINSKI).

Phenylhydrazon $C_{11}H_{14}O_2N_2$. F: 138° (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* 471, 13), 143° (Zers.) (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 163, 265).

Dimethylbrenztraubensäure-äthylester $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 683; E I 238). *B.* Bei der Einw. von Nitrosylschwefelsäure auf eine Lösung von α-Oximino-isovaleriansäureäthylester in 85%iger Ameisensäure zwischen 0° und 5° und Eingießen der Mischung in Eiswasser (SEN, *Bio. Z.* 143, 197). — Kp_{12}: 72°.

α-Imino-isovaleriansäure-äthylester $C_7H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C(:NH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 683). Zur Konstitution vgl. KOHLER, DRAKE, *Am. Soc.* 45, 1284.

α-Oximino-isovaleriansäure-äthylester, Dimethylbrenztraubensäure-äthylester-oxim $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 683). *B.* Beim Einleiten von Äthylnitrit in eine Lösung der Natriumverbindung des α-Isopropyl-acetessigesters in absol. Alkohol unterhalb 40° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Schwefelsäure (SEN, *Bio. Z.* 143, 197). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58°. Kp_{12}: 128—131°. Löslich in Alkalilaugen mit gelblicher Farbe, unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung. — Liefert bei der Einw. von Nitrosylschwefelsäure in 85%iger Ameisensäure bei 0—5° und Eingießen der Mischung in Eiswasser Dimethylbrenztraubensäure-äthylester und geringe Mengen der freien Säure.

Dimethylbrenztraubensäure-äthylester-semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 683). Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103° (SEN, *Bio. Z.* 143, 198).

Dimethylbrenztraubensäure-nitril, Isobutyrylcyanid $C_5H_7ON = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CN$ (H 683). *B.* Bei allmählichem Zugeben von Isobutyrylbromid zu Kupfer(I)-cyanid (TSCHELINZEW, SCHMIDT, *B.* 62, 2212; Ж. 61, 1998). — Kp: 116—118°. D_4^{20}: 0,9860. — Wird bei längerem Aufbewahren gelb unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Bildung eines geringen Niederschlags.

Dimethylbrenztrauben-hydroximsäure-chlorid, Chloroximino-methyl-isopropyl-keton $C_5H_8O_2NCl = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CCl\cdot N\cdot OH$. *B.* Aus Methylisopropylketon

und überschüssigem Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff erst bei 0°, dann bei 20° (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 121). — Nadeln (aus Petroläther). F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol, schwer in Ligroin und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. — Wird durch heißes Wasser oder Natronlauge zersetzt.

5. Oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$.

1. ***1-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), α-Oxo-n-capronsäure, n-Valerylameisensäure, Propylbrenztraubensäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ (E I 238). *B.* Beim Kochen von n-Valerylameisensäure-diäthylamid mit ca. 30%iger Salzsäure (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 235). — F.: ca. 15°; Kp_{14}: 93—94° (B.) — Wird durch Hefe oder Hefemacerationssaft in Dinatriumphosphat-Lösung unter Bildung von n-Valeraldehyd, n-Amylalkohol und Kohlendioxyd vergoren (SEN, *Bio. Z.* **140**, 449). — Phenylhydrazon $C_{12}H_{16}O_2N_2$. F: 89° (B.).

α-Oximino-n-capronsäure, n-Valerylameisensäure-oxim $C_6H_{11}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ (E I 238). Krystalle (aus Wasser). F: 140° (unter Sublimation) (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 235).

n-Valerylameisensäure-semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Aceton). F: 180° (im Capillarrohr) bzw. 200° (Maquennescher Block) (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 236).

α-Diazo-n-capronsäure-äthylester $C_8H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf α-Amino-n-capronsäure-äthylester-hydrochlorid in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat bei —10° (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2270). — Gelbe Flüssigkeit. Krystallisiert im Äther-Kohlendioxyd-Gemisch. Kp_{10}: 75—78°. n_D^{28}: 1,453. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Essigsäure ein Gemisch von α-Oxy-n-capronsäure-äthylester und Penten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester(?).

Von CHILES, NOYES (*Am. Soc.* **44**, 1807, 1808) erhaltene optisch-aktive α-Diazo-n-capronsäure-äthylester sind nach WEISSBERGER, HAASE (*B.* **64** [1931], 2896) und W., BACH (*B.* **65** [1932], 265) inaktive α-Diazo-n-capronsäure-äthylester, die durch optisch-aktive Begleitstoffe (wahrscheinlich α-Oxy-n-capronsäure-äthylester) verunreinigt sind.

2. ***2-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), β-Oxo-n-capronsäure, Butyrylessigsäure, γ-Äthyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Butyrylessigsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 684; E I 239). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 332.

3. ***3-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-n-capronsäure, β-Propionylpropionsäure, Homolävulinsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 684; E I 239). *B.* Neben δ-Oxo-n-capronsäure und anderen Produkten bei der Oxydation von n-capronsaurem Ammonium mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei 90°; Trennung von δ-Oxo-n-capronsäure erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone (CLUTTERBUCK, RAPER *Biochem. J.* **19**, 390). Beim Verseifen des Methylesters mit konz. Kalilauge (CL., R., *Biochem. J.* **19**, 393, 394). Bei mehrstündigem Kochen von Homolävulinsäure-diäthylamid mit 48%iger Bromwasserstoffsäure (HUAN, *C. r.* **188**, 1175). Beim Erhitzen von 1-Methyl-2-äthyl-Δ^2-pyrrolon-(5) mit verd. Schwefelsäure (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 131; *C.* **1929** II, 745). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 40°; Kp_{24}: 160° (L., *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 131). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in Schwefelsäure Capronsäure (L., *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 132). Gibt beim Aufbewahren mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig Acetylchlorid γ-Acetoxy-γ-caprolacton (Syst. Nr. 2506) (L., *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 463; *C.* **1929** II, 2458).

γ-Oximino-n-capronsäure, Homolävulinsäure-oxim $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Oxo-n-capronsäure und Hydroxylamin in wenig Wasser (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 131, 464; *C.* **1929** II, 2458). — Krystalle (aus Wasser). F: 76°.

Homolävulinsäure-methylester $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Bernsteinsäure-methylester-chlorid und Äthylzinkjodid in Toluol unter Eiskühlung (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 393). — Kp_{20}: 110°.

Homolävulinsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 684). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol Hexandiol-(1.4) (A. MÜLLER, WACHS, *M.* **53/54**, 422).

ε-Nitro-γ-oxo-n-capronsäure, ω-Nitro-homolävulinsäure $C_6H_9O_5N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 685). *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2-[β-Nitro-α-oxy-äthyl]-furan mit konz. Salzsäure (KANAO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 142; *C.* **1928** I, 1655). — Nadeln (aus Chloroform). F: 91—92°.

4. ***4-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), δ-Oxo-n-capronsäure, γ-Acetyl-buttersäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 685; E I 239). *B.* Neben γ-Oxo-n-capronsäure und anderen Produkten bei der Oxydation von n-capronsaurem Ammonium mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei 90°; Trennung von γ-Oxo-n-capronsäure erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone (Clutterbuck, Raper, *Biochem. J.* **19**, 390). Bei der Oxydation von 1-Methyl-cyclopenten-(1) mit 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung (Chavanne, de Vogel, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 142; *C.* **1928** II, 37). — F: 14,5—16,5°; Kp_{10}: 149,5—150,5° (Ch., de V.). — Gibt die Jodoform-Reaktion (Cl., R., *Biochem. J.* **19**, 395).

Oxim, δ-Oximino-n-capronsäure $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 685). F: 103,5—104,5° (Chavanne, de Vogel, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 143; *C.* **1928** II, 37).

Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 685; E I 239). F: 170° bei langsamem Erhitzen, 180° bei raschem Erhitzen (Chavanne, de Vogel, *Bl. Soc. chim. Belg.* **37**, 142; *C.* **1928** II, 37).

γ-Acetyl-buttersäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 686; E I 239). Liefert beim Aufbewahren mit Cyanessigester in alkoh. Ammoniak in der Kälte das Ammoniumsalz des 2.6-Dioxo-4-methyl-4-[γ-carbäthoxy-propyl]-3.5-dicyan-piperidins (Syst. Nr. 3369) (Farmer, Ross, *Soc.* **127**, 2368).

γ-Brom-γ-acetyl-buttersäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gibt bei Einw. von Natriumacetessigester, folgendem Erhitzen des nicht näher beschriebenen α.β-Diacetyl-adipinsäure-diäthylesters mit überschüssigem Ammoniumacetat im Rohr auf 160° und kurzem Kochen mit konz. Alkalilauge 2.5-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[β-propionsäure]-(4) (H. Fischer, Nenitzescu, *A.* **439**, 178, 183).

5. ***5-Oxo-pentan-carbonsäure-(1), ε-Oxo-n-capronsäure, δ-Formyl-n-valeriansäure, Adipinaldehydsäure*** $C_6H_{10}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben Adipinsäure und anderen Produkten bei der Spaltung von Cyclohexenozonid mit siedendem Wasser (Harries, v. Splawa-Neymann, *B.* **41** [1908], 3557). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung stark, Fehlingsche Lösung schwach. Gibt ein bei 134° schmelzendes 4-Nitrophenylhydrazon.

Adipinaldehydsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von „γ-Linolensäureäthylester-ozonidperoxyd" (E II **2**, 468) mit Wasser (Eibner, Widenmayer, Schild, *Ch. Umschau Fette* **34**, 315; *C.* **1928** I, 2873). — Angenehm riechendes gelbes Öl. — Gibt ein krystallisiertes Phenylhydrazon.

6. ***3-Oxo-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxo-α-methyl-n-valeriansäure, α-Propionyl-propionsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-Propionyl-propionsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 686). *B.* Beim Kochen von Propionsäureäthylester mit festem Natriumäthylat (McElvain, *Am. Soc.* **51**, 3129). Beim Behandeln von Propionylessigsäureäthylester mit Natrium und Methyljodid in Methanol (v. Auwers, Dersch, *A.* **462**, 119). — Kp_{15}: 83° (v. Au., D.); Kp_{12}: 88—90° (McE.).

β-Imino-α-methyl-n-valeronitril bzw. **β-Amino-α-methyl-β-äthyl-acrylsäure-nitril** $C_6H_{10}N_2 = C_2H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ bzw. $C_2H_5\cdot C(NH_2):C(CH_3)\cdot CN$, **Dipropionitril** (H 688). *B.* Aus Propionitril beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (Baerts, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 187; *C.* **1923** I, 87) oder mit Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (Baby, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 408; *C.* **1923** III, 124). — F: 44—45°; Kp_{760}: 258° (Baerts).

α-Propionyl-propionitril-oxim, α-Cyan-diäthylketon-oxim $C_6H_{10}ON_2 = C_2H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. F: 46° (Baerts, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31** [1922], 188).

α-Propionyl-propionitril-semicarbazon, α-Cyan-diäthylketon-semicarbazon $C_7H_{12}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. Krystalle (aus Methanol). F: 123° bis 124° (Baerts, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 188; *C.* **1923** I, 87), 123° (Baby, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 408; *C.* **1923** III, 124).

7. ***4-Oxo-pentan-carbonsäure-(2), β-Acetyl-isobuttersäure, α-Methyl-lävulinsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 689). *B.* Bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-pyrrol mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure und folgendem Kochen der entstandenen Reaktionsprodukte mit verd. Alkalilauge (Pieroni, Veremeenco, *G.* **56**, 469). Beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-Δ^2-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester mit 50%iger Schwefelsäure (H. Fischer, Müller, *H.* **132**, 85). Durch Einw. von überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf 3.5-Dimethyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (Gault, Salomon, *A. ch.* [10] **2**, 202). — Kp_{12}: 144°

bis 145° (Zers.) (G., S.). — Liefert beim Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung je nach den Bedingungen das Phenylhydrazon der α-Methyl-lävulinsäure (F: 134—135°) oder des α-Methyl-lävulinsäure-phenylhydrazids (P., V.).

Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 189—190° (GAULT, SALOMON, *A. ch.* [10] **2**, 204), 191° (MARCH, *C. r.* **134** [1902], 180; *A. ch.* [7] **26**, 323), 191—192° (BÉHAL, *C. r.* **132** [1901], 343; *Bl.* [3] **25**, 245).

8. ***1-Oxo-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), α-Oxo-isocapronsäure, Isovalerylameisensäure, Isopropylbrenztraubensäure*** $C_6H_{10}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 689; E I 240). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2.5-Dioxo-4-isobutyl-Δ^3-imidazolin-essigsäure-(1) (Syst. Nr. 3588) mit 1n-Natronlauge (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 14). Beim Kochen von 3.6-Dioxo-2-isobutyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyrazin (Syst. Nr. 3588) mit 25%iger Schwefelsäure (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 172). — F: 10—11° (A., R.). — $AgC_6H_9O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 177° (A., R.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 150° (G., ST.).

α-Diazo-isocapronsäure-äthylester $C_8H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N:N)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese von CHILES, NOYES (*Am. Soc.* **44**, 1808) als linksdrehend beschriebene Verbindung ist nach WEISSBERGER, HAASE (*B.* **64** [1931], 2896) und W., BACH (*B.* **65** [1932], 265) wahrscheinlich durch linksdrehenden Leucinsäure-äthylester verunreinigt. — *B.* Beim Diazotieren von [d-Leucin]-äthylester-hydrochlorid (CH., N.). — $Kp_{0,5}$: 49—50°; D_4^{20}: 0,961; n_D^{20}: 1,433 (CH., N.).

Isopropylbrenztraubensäure-nitril, Isovalerylcyanid $C_6H_9ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CN$ (H 690). *B.* Bei allmählichem Zugeben von Isovalerylbromid zu Kupfer(I)-cyanid (TSCHELINZEW, SCHMIDT, *B.* **62**, 2213; Ж. **61**, 1999). — Scheidet bei längerem Aufbewahren einen Niederschlag ab und nimmt einen scharfen Geruch an. Spaltet sich bei Einw. von Kalilauge in Isovaleriansäure und Kaliumcyanid. Läßt sich mit konz. Salzsäure nicht zu Isovalerylameisensäure verseifen. Mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung entsteht Silbercyanid.

9. ***3-Oxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(1), β-Acetyl-buttersäure, β-Methyl-lävulinsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Methyl-lävulinsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 691; E I 240). Zur Darstellung aus Natrium-α-methyl-acetessigester und Bromessigester nach BLAISE (*Bl.* [3] **23**, 920) vgl. LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 331. — Kp_{16}: 103°.

10. ***1-Oxo-pentan-carbonsäure-(3), γ-Oxo-diäthylessigsäure, α-Äthyl-β-formyl-propionsäure, α-Äthyl-bernsteinsäure-α'-aldehyd*** („Aldehydoäthylbernsteinsäure") $C_6H_{10}O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Hydrolyse von α-Äthyl-α'-formyl-bernsteinsäure-diäthylester mit Oxalsäure in wäßr. Lösung (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 119). — Polymerisiert sich nicht beim Aufbewahren. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in Gegenwart von Kalilauge und Fehlingsche Lösung in der Hitze. Reagiert mit Schiffschem Reagens. Gibt beim Stehenlassen mit 5%iger alkoholischer Salzsäure den Äthylester und γ-Äthoxy-α-äthyl-γ-butyrolacton. — 4-Nitrophenylhydrazon $C_{12}H_{15}O_4N_3$. F: 164° (C.).

Oxim $C_6H_{11}O_3N = HO\cdot N:HC\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 70° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 120).

Semicarbazon $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:HC\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 156° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 119).

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = OHC\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben γ-Äthoxy-α-äthyl-γ-butyrolacton beim Stehenlassen von α-Äthyl-bernsteinsäure-α'-aldehyd mit 5%iger alkoholischer Salzsäure (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 122). — Kp_{20}: 103—104°. Zeigt analoge Reaktionen wie die Säure.

11. ***2-Oxo-pentan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-buttersäure, α-Äthyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehenlassen von α-Äthyl-acetessigester mit verd. Kalilauge (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1113). — Gibt beim Behandeln mit Dimethylaminhydrochlorid und Formaldehyd-Lösung bei Gegenwart von Salzsäure 3-Dimethylaminomethyl-pentanon-(2) (M., B.; M., D. R. P. 393633; *C.* **1924** II, 1025; *Frdl.* **14**, 364). Bei analoger Reaktion mit Piperidinhydrochlorid und Formaldehyd entsteht 3-Piperidinomethyl-pentanon-(2) (M., B.; M.).

α-Äthyl-acetessigsäure-methylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 691). Liefert bei der Einw. von Hydrazin 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 86). Gibt beim Behandeln mit Hydrazinsulfat oder besser mit Hydrazinhydrochlorid in Gegenwart von verd. Methanol auf dem Wasserbad 5-Methoxy-3-methyl-4-äthyl-pyrazol (B., M., *R.* **45**, 429, 430). Bei Einw. einer konz. Semicarbazid-Lösung erhält man α-Äthyl-

acetessigsäure-methylester-semicarbazon und geringe Mengen 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (B., M., *R.* **45**, 95). Diese Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung mit Semicarbazid-hydrochlorid (B., M., *R.* **45**, 96).

α-Äthyl-acetessigsäure-methylester-semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigsäure-methylester und einer konz. Semicarbazid-Lösung neben geringen Mengen 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 95). — Krystalle (aus Äther). F: 98°. Schwer löslich in Petroläther, löslich in Äther, Benzol und Wasser, leicht in Alkohol.

α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester, α-Äthyl-acetessigester $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 691; E I 240). Bestimmung des Enolgehalts durch Titration mit Brom in Alkohol und in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol: KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT, *Ar.* **1925**, 48; mit Hilfe von Kupferacetat: HIEBER, *B.* **54**, 912; vgl. dagegen DIECKMANN, *B.* **54**, 2251. — *B.* Entsteht aus Acetessigester durch Einw. von Äthyljodid und Lithiumäthylat-Lösung (ROJAHN, SCHULTEN, *B.* **59**, 500) und beim Erhitzen der Thalliumverbindung mit Äthyljodid (FEAR, MENZIES, *Soc.* **1926**, 938). — Darstellung durch Umsetzung von Acetessigester mit Natriumäthylat-Lösung und Äthylbromid in Gegenwart von wenig Äthyljodid: SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 255. — Kp_{13}: 85—87° (SA., *J. pr.* [2] **106**, 262). D_{15}^{15}: 0,9924 (F., M.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 4476,7 kcal/Mol (WREDE in *Landolt-Börnst.* E I, 877). n_D^{15}: 1,4237 (F., M.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Dampfes, der Flüssigkeit und der Lösungen in Alkohol, Wasser, verd. Natronlauge, Natriumäthylat-Lösung und Piperidin: MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 711.

Liefert bei der Einw. von Brom bei 0° unter Durchleiten von Luft α-Brom-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester; bei gewöhnlicher Temperatur erhält man außerdem wenig γ-Brom-α-äthylacetessigsäure-äthylester (MACBETH, *Soc.* **123**, 1127). Bei tropfenweiser Zugabe einer Lösung von α-Äthyl-acetessigester und Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol zu konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Hydrolyse des (nicht näher beschriebenen) α-Acetamino-buttersäure-äthylesters entsteht α-Amino-buttersäure (K. F. SCHMIDT, *B.* **57**, 706). Reagiert mit Hydrazin, Hydrazinsulfat oder Hydrazinhydrochlorid sowie mit Semicarbazid und Semicarbazidhydrochlorid analog dem Methylester (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 86, 95, 96, 429, 431). Gibt beim Behandeln mit Hydrazincarbonsäure-propylester-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung im Rohr bei 110° 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-propylester, bei 160° 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) (B., M., *R.* **45**, 93).

α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester-carboxymethylhydrazon $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäure-methylester-hydrochlorid und α-Äthyl-acetessigester in wäßr. Natriumacetat-Lösung (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 92). — Nadeln (aus Wasser). F: 94°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5).

α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester-semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigester und konz. Semicarbazid-Lösung, neben 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 95). — Krystalle (aus Äther). F: 80°. Schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Äther und Wasser, leicht in Benzol.

α-Chlor-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester (MACBETH, *Soc.* **123**, 1125). — Kp_{770}: 203—204°; Kp_{10}: 90,5°. n_D^{17}: 1,4372. Löslich in Alkohol. — Reagiert mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol unter Stickstoff-Entwicklung.

α-Brom-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot CO \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester durch Einw. von Brom bei 0° unter Durchleiten von Luft (MACBETH, *Soc.* **123**, 1127). — Kp_{11}: 106° (M.), 100—102° (YOUTZ, PERKINS, *Am. Soc.* **51**, 3513). n_D^{17}: 1,4586 (M.). Löslich in Alkohol (M.). — Reagiert mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol unter Stickstoff-Entwicklung (M.).

γ-Brom-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Br = CH_2Br \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. dazu MACBETH, *Soc.* **123**, 1127 und die H 3, 694 im Artikel x-Brom-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester angeführte Literatur.

12. ***3-Oxo-2-methyl-butan-carbonsäure-(2), α-Acetyl-isobuttersäure, α.α-Dimethyl-acetessigsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 695). Dissoziationskonstante k bei 18°: $3,14 \times 10^{-4}$ (aus der Kinetik der Ketonspaltung bei verschiedenem p_H berechnet) (PEDERSEN, *Am. Soc.* **51**, 2106). — Geschwindigkeit der Kohlendioxyd-Abspaltung in Salzsäure sowie in Glykolat- und Acetat-Puffer-Lösungen bei 18°: P., *Am. Soc.* **51**, 2099. Einfluß von Anilin auf diese Reaktion: P. — $Hg(C_6H_9O_3)_2$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-acetessigsäure und Quecksilber(II)-acetat in verd. Alkohol (KHARASCH, STAVELEY, *Am. Soc.* **45**, 2969). Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° unter gewöhnlichem

Druck unter Kohlendioxyd-Entwicklung und Abscheidung von Quecksilber; beim Erhitzen im Vakuum auf 90° bildet sich Bis-[α.α-dimethyl-acetonyl]-quecksilber.

α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 695; E I 241). Kp_{720}: 168—170° (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3347). — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Hydrazin-Lösung 3.4.4-Trimethyl-pyrazolon-(5) (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 86). Beim Behandeln mit Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid entsteht α-Acetamino-isobuttersäure-äthylester (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 455585; *C.* **1928** I, 1715; *Frdl.* **16**, 2862). Gibt bei 1-stdg. Aufbewahren mit Natriumäthylat-Lösung α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester, bei mehrtägigem Aufbewahren Isobuttersäure-äthylester (D., W.).

β-Oximino-α.α-dimethyl-buttersäure-methylester, α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester-oxim $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester, Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in kaltem Methanol (BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 359). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 62°. Löslich in Ammoniak. — Gibt bei der Destillation im Vakuum oder beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 3.4.4-Trimethyl-isoxazolon-(5). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 3-Amino-2.2-dimethyl-butanol-(1) (isoliert als Bis-carbanilsäurederivat) und dessen nicht näher beschriebener Äthyläther.

α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 695; E I 241). *B.* Aus α.α-Dimethyl-acetessigsäuremethylester und Natriumäthylat-Lösung (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3347). — Zur Darstellung aus Acetessigester, Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung vgl. SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 256. — Kp_{720}: 180—182° (D., W.); Kp_{10}: 70° (SA.). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1184. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der reinen Substanz und der Lösungen in Alkohol, Wasser, verd. Natronlauge, Natriumäthylat-Lösung und Piperidin: MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 712. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung β-Oxy-α.α-dimethyl-buttersäure (SA.). Reagiert mit Hydrazin in Wasser unter Bildung von 3.4.4-Trimethyl-pyrazolon-(5) (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 86). Bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat, zuletzt auf dem Wasserbad, entsteht β.α'-Oxido-α.α.β-trimethyl-glutarsäure-diäthylester (Syst. Nr. 2593) (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2619).

β-Oximino-α.α-dimethyl-butyramid, α.α-Dimethyl-acetessigsäure-amid-oxim $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 696). *B.* Aus 3.4.4-Trimethyl-isoxazolon-(5) und konz. Ammoniak (BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 358). — F: 162°.

γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{13}O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 241). *B.* Durch Behandeln von α.α-Dimethyl-acetessigsäure-äthylester mit Brom unter Kühlung (SCHEIBLER, SCHMIDT, *B.* **54**, 144). — Kp_{12}: 114—116°. — Liefert bei der Einw. von Natriummalonester in absol. Äther unter Kühlung β-Oxo-α.α-dimethyl-α'-carboxy-adipinsäure-triäthylester.

13. ***1-Oxo-2.2-dimethyl-propan-carbonsäure-(1), tert.-Butyl-glyoxylsäure, Trimethylbrenztraubensäure*** $C_6H_{10}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 697; E I 241). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von Pinakolin mit Permanganat nach GLÜCKSMANN (*M.* **10**, 771) vgl. BÖESEKEN, VAN TONNINGEN, *R.* **39**, 189). — Die elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen wird durch Borsäure erhöht (B., VAN T.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° α-Amino-β.β-dimethyl-buttersäure; in 21—22%iger wäßriger oder methylalkoholischer Methylamin-Lösung entsteht β.β.β-Trimethyl-milchsäure (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 307). — Ist beständig gegen Carboxylase aus untergäriger und obergäriger Hefe (NEUBERG, WEINMANN, *Bio. Z.* **200**, 474).

Trimethylbrenztraubenhydroximsäurechlorid, α'-Chlor-α'-oximino-α.α.α-trimethyl-aceton, Chlor-isonitroso-pinakolin $C_6H_{10}O_2NCl = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Nitrosylchlorid auf unverdünntes Pinakolin in der Kälte (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *B.* **61**, 32) oder auf Pinakolin in Tetrachlorkohlenstoff, zuletzt bei 20° (RH., SCH.-D., *A.* **444**, 121). — Nadeln. F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Toluol, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Natronlauge ein Öl, dessen Dampf zu Tränen reizt.

6. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$.

1. ***2-Oxo-hexan-carbonsäure-(1), β-Oxo-önanthsäure, n-Valerylessigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

n-Valerylessigsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 697; E I 242). *B.* Beim Behandeln von Cyanessigester mit Butylmagnesiumjodid in Äther und

Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BLAISE, CORNILLOT, *C. r.* **178**, 1187). — Kp_{14}: 112°. — Liefert bei der Einw. von Semicarbazid 3-Butyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (Syst. Nr. 3564). Mit Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-3-butyl-pyrazolon-(5). Durch Kondensation der Kaliumverbindung mit N-[β-Jod-äthyl]-phthalimid erhält man nicht näher beschriebenes N-[γ-Valeryl-γ-carbäthoxy-propyl]-phthalimid, das beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure 2-Butyl-pyrrolin (Syst. Nr. 3047) liefert.

2. ***3-Oxo-hexan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-önanthsäure, β-Butyryl-propionsäure, δ-Äthyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 697). *B.* Neben δ-Oxo-önanthsäure und anderen Produkten bei der Oxydation von önanthsaurem Ammonium mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei 90°; Trennung von δ-Oxo-önanthsäure erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 390, 391). Beim Behandeln des Methylesters mit konz. Kalilauge (CL., R., *Biochem. J.* **19**, 393, 394). Beim Kochen von 1-Methyl-2-propyl-pyrrolon-(5) mit Wasser (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 1 [1929], 132). — Krystalle (aus Petroläther). F: 45—46° (L.), 48° (CL., R.). Kp_{19}: 167° (Zers.) (L.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in Schwefelsäure Önanthsäure (L.).

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 152° (Zers.) (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 394).

Methylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Bernsteinsäure-methylester-chlorid und Propylzinkjodid in kaltem Toluol (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 393, 394). — Kp_{20}: 125°.

3. ***4-Oxo-hexan-carbonsäure-(1), δ-Oxo-önanthsäure, γ-Propionyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 697; E I 242). *B.* Neben γ-Oxo-önanthsäure und anderen Produkten bei der Oxydation von önanthsaurem Ammonium mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei 90°; Trennung von γ-Oxo-önanthsäure erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 390, 391). Beim Behandeln von δ-Oxo-önanthsäure-methylester mit konz. Kalilauge (CL., R., *Biochem. J.* **19**, 393, 394). Durch Einw. von Bromwasserstoffsäure auf δ-Oxo-önanthsäure-diäthylamid (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **180**, 1345). Bei der Oxydation von 1-Äthyl-cyclopenten-(1) mit Chromtrioxyd in Eisessig (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 594; *C.* **1928** I, 1169).

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = C_2H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 697). F: 194° (Zers.) (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 394).

Methylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 697). *B.* Durch Einw. von Glutarsäure-methylester-chlorid auf Äthylzinkjodid in Toluol unter Kühlung (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 393, 394). — Kp_{20}: 130°.

γ-Propionyl-butyronitril $C_7H_{11}ON = C_2H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CN$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Umsetzung von Glutarsäuredinitril mit Äthylmagnesiumbromid, neben anderen Produkten (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 37; *C.* **1923** III, 1263; vgl. *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 252; *C.* **1921** III, 1349).

4. ***6-Oxo-hexan-carbonsäure-(1), ζ-Oxo-önanthsäure, ε-Formyl-n-capronsäure, Pimelinaldehydsäure*** $C_7H_{12}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. *B.* Neben ω-Oxy-pelargonaldehyd beim Ozonisieren von Ambrettolsäure (S. 257) in der berechneten Menge verd. Natronlauge und folgenden Zersetzen des Ozonids mit Wasserdampf (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 905).

Oxim $C_7H_{13}O_3N = HO \cdot N:CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Essigester). F: 111—112° (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 905). — Liefert beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und nachfolgenden Verseifen Pimelinsäure.

5. ***3-Oxo-hexan-carbonsäure-(2), α-Butyryl-propionsäure, Methyl-butyryl-essigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Butyrylessigsäureäthylester mit Methyljodid und Natrium in Methanol (v. AUWERS, DERSCH, *A.* **462**, 120). — Kp_{33}: ca. 115—121°.

6. ***3-Oxo-4-methyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Isobutyryl-propionsäure, δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 698). *B.* Durch Verseifen von β-Oxo-α.α-dimethyl-α'-carboxy-adipinsäure-triäthylester mit siedender verdünnter Schwefelsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Natronlauge (SCHEIBLER, SCHMIDT, *B.* **54**, 145). — **Das Natriumsalz gibt beim Destillieren mit Phosphortrisulfid 2-Isopropyl-thiophen.**

7. ***2-Oxo-4-methyl-pentan-carbonsäure-(1), Isovalerylessigsäure, γ-Isopropyl-acetessigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Isovalerylessigsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 699; E I 243). Gibt beim Erhitzen mit sek.-Butyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad sek.-Butyl-isovaleryl-essigsäure-äthylester (JONES, *Soc.* **1926**, 2769). Beim Erhitzen mit α-Jod-propionsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung und Kochen des entstandenen α-Methyl-α'-isovaleryl-bernsteinsäure-diäthylesters mit alkoh. Kalilauge erhält man β-Isovaleryl-isobuttersäure (J.).

8. ***4-Oxo-2-methyl-pentan-carbonsäure-(1), γ-Acetyl-isovaleriansäure, β-Acetonyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 700; E I 243). *B.* Durch Oxydation des bei der Einw. von p-Toluolsulfonsäure auf 1.3-Dimethyl-cyclopentanol-(1) bei 125° entstehenden Gemischs von 1.3-Dimethyl-cyclopenten-(1) und 1.3-Dimethyl-cyclopenten-(3) mit 2%iger Permanganat-Lösung (CHAVANNE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 113; *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 290; *C.* **1926** II, 1846; **1927** I, 267). — Kp_{11}: 153,2° bis 153,7°.

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 700; E I 243). Zersetzt sich bei 174° (CHAVANNE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 113; *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 289; *C.* **1926** II, 1846; **1927** I, 267).

9. ***2-Oxo-hexan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-n-valeriansäure, α-Propyl-acetessigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Propyl-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 700; E I 243). Bestimmung des Enolgehalts durch Titration mit Brom in Alkohol und in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol: KAUFMANN, HANSEN-SCHMIDT, *Ar.* **1925**, 48. — Kp: 212—215° (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 432); Kp_{21}: 103—105° (TSURUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 678; *C.* **1927** II, 2743). — Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat oder besser mit Hydrazinhydrochlorid in Gegenwart von verd. Alkohol auf dem Wasserbad 5-Äthoxy-3-methyl-4-propyl-pyrazol und 3-Methyl-4-propyl-pyrazolon-(5) (B., M.).

α-Chlor-α-propyl-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{15}O_3Cl = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CCl(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Propyl-acetessigsäure-äthylester mit Sulfurylchlorid auf dem Wasserbad (MACBETH, *Soc.* **123**, 1126). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 108—110°. n_D^{18}: 1,4420. Löslich in Alkohol. — Reagiert mit Hydrazinhydrat in verd. Alkohol unter Stickstoff-Entwicklung.

α-Brom-α-propyl-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{15}O_3Br = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CBr(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Propyl-acetessigsäure-äthylester und Brom bei 0° unter Durchleiten von Luft (MACBETH, *Soc.* **123**, 1127). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 130°. n_D^{18}: 1,4610. Löslich in Alkohol. — Reagiert mit Hydrazinhydrat in verdünntem Alkohol unter Stickstoff-Entwicklung.

10. ***5-Oxo-hexan-carbonsäure-(3), α-Acetonyl-buttersäure, α-Äthyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (H 701). *B.* Durch Hydrolyse vom 3-Methyl-5-äthyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester mit konz. Salzsäure, zuletzt auf dem Wasserbad (GAULT, SALOMON, *A. ch.* [10] **2**, 205). — Gelbliches Öl. Kp_{13}: 151° bis 152° (unter geringer Zersetzung).

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. F: 171° bis 172° (GAULT, SALOMON, *A. ch.* [10] **2**, 205). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

11. ***3-Oxo-2-methyl-pentan-carbonsäure-(2), α-Propionyl-isobuttersäure, Dimethyl-propionyl-essigsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Dimethyl-propionyl-essigsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Zugeben von Natriumäthylat-Lösung zu einem siedenden Gemisch von α-Propionyl-propionsäure-äthylester und Methyljodid (v. AUWERS, DERSCH, *A.* **462**, 119). — Öl von fruchtartigem Geruch. Kp_{15}: 83°. — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-4.4-dimethyl-3-äthyl-pyrazolon-(5).

12. ***4-Oxo-2-methyl-pentan-carbonsäure-(2), α.α-Dimethyl-β-acetyl-propionsäure, α.α-Dimethyl-lävulinsäure, Mesitonsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

α.α-Dimethyl-lävulinsäure-amid, Mesitonsäureamid $C_7H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. Vgl. 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-pyrrolidon-(5), E I **21**, 453.

13. ***4-Oxo-2-methyl-pentan-carbonsäure-(3), α-Isopropyl-acetessigsäure, α-Acetyl-isovaleriansäure*** $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Isopropyl-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 702; E I 244). *B.* Beim Kochen von Natriumacetessigester mit Isopropylbromid in Alkohol

in Gegenwart von wenig Natriumjodid (RUPE, COURVOISIER, *Helv.* 6, 1061). — Beim Einleiten von Äthylnitrit in die alkoh. Lösung der Natriumverbindung unterhalb 40° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Schwefelsäure erhält man α-Oximino-isovaleriansäure-äthylester (SEN, *Bio. Z.* **143**, 197). Gibt bei der Einw. von Benzaldehyd in verd. Natronlauge α-Isopropyl-γ-benzyliden-acetessigsäure (HEILBRON, IRVING, *Soc.* **1929**, 941).

14. ***3-Oxo-2.2-dimethyl-butan-carbonsäure-(1), β-Acetyl-isovaleriansäure, β.β-Dimethyl-lävulinsäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 702). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung α.α-Dioxy-β.β-dimethyl-glutarsäure (S. 489) (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2620). Gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid und verd. Salzsäure unter Kühlung und Erhitzen des entstandenen Nitrils mit konz. Salzsäure β.β-Dimethyl-γ-valerolacton-γ-carbonsäure (Syst. Nr. 2619) (BLANC, *Bl.* [3] **25** [1901], 70; ROTHSTEIN, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **127**, 1078).

β.β-Dimethyl-lävulinsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 703). Zur Bildung aus α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid nach BLAISE (*C. r.* **128**, 183; *Bl.* [3] **21**, 715) vgl. ROTHSTEIN, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **127**, 1078). — Liefert bei der Einw. von Natriumäthylat in Äther 1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(2.4) (R., TH., *Soc.* **1926**, 2017).

15. ***2-Oxo-3-methyl-pentan-carbonsäure-(3), α-Methyl-α-äthyl-acetessigsäure, α-Methyl-α-acetyl-buttersäure*** $C_7H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

α-Methyl-α-äthyl-acetessigsäure-methylester $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-acetessigsäure-methylester mit Äthyljodid und Natriummethylat-Lösung (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 87). — Flüssigkeit. Kp: 183—184°. — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Hydrazin-Lösung 3.4-Dimethyl-4-äthylpyrazolon-(5).

α-Methyl-α-äthyl-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 703; E I 245). Reagiert mit Hydrazin wie der Methylester (BACKER, MEYER, *R.* **45**, 87).

16. ***4-Oxo-2.3-dimethyl-butan-carbonsäure-(2), α.α.β-Trimethyl-β-formyl-propionsäure, α.α.α'-Trimethyl-bernsteinsäure-α'-aldehyd*** $C_7H_{12}O_3 = OHC\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (H 703). Liefert bei Einw. von Kaliumcyanid in verd. Salzsäure unter Kühlung und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure α.α.β-Trimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure (Syst. Nr. 2619) (BARDHAN, *Soc.* **1929**, 2620).

[KÜHN]

7. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$.

1. ***2-Oxo-heptan-carbonsäure-(1), β-Oxo-caprylsäure, n-Caproylessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

n-Caproylessigsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 704). *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von α-n-Caproyl-acetessigsäure-äthylester in Äther (SPÄTH, PIKL, *B.* **62**, 2250). — Kp_{13}: 118—121°. — Liefert bei mehrtägigem Aufbewahren mit Anilin und anschließendem Erhitzen auf 245—260° 4-Oxy-2-n-amyl-chinolin.

2. ***3-Oxo-heptan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-caprylsäure, β-n-Valeryl-propionsäure, δ-Propyl-lävulinsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 705; E I 245). *B.* Neben δ-Oxo-caprylsäure und anderen Produkten bei der Oxydation von Ammoniumcaprylat mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei 90° (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 390). Aus 1-Methyl-2-butyl-Δ^2-pyrrolon-(5) beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (LUKEŠ, *Chem. Listy* **22**, 11; *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 134; *C.* **1929** I, 1454; II, 745). — Kp_{25}: 160—170° (geringe Zersetzung) (L.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure Caprylsäure (L.).

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 245). F: 153° (Zers.) (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 394).

Methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Bernsteinsäure-äthylesterchlorid und Butylzinkjodid in Toluol unter Eiskühlung (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 394). — Kp_{15}: 111°.

3. ***4-Oxo-heptan-carbonsäure-(1), δ-Oxo-caprylsäure, γ-Butyryl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ (H 705). *B.* Aus dem Methylester durch Verseifung mit starker Kalilauge (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 393, 394). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1-Propyl-cyclopenten-(1) mit 2%iger Permanganat-Lösung (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 598; *C.* **1928** I, 1169). Neben γ-Oxo-caprylsäure und anderen Produkten bei der Oxydation von Ammoniumcaprylat mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei 90° (CL., R., *Biochem. J.* **19**, 390). — F: 34,5° bis 35° (CH., B.).

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. F: 187° (Zers.) (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 394); schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 191—192°, bei raschem Erhitzen bei 198° (CHAVANNE, BECKER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 598; *C.* **1928** I, 1169).

Methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Glutarsäuremethylesterchlorid und Zinkpropyljodid in Toluol unter Eiskühlung (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 393, 394). — Kp_{15}: 120°.

4. ***6-Oxo-heptan-carbonsäure-(1), ζ-Oxo-caprylsäure, ε-Acetyl-n-capronsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot [CH_2]_5\cdot CO_2H$ (H 705). *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-cycloheptanon-(2) mit Permanganat-Lösung (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* **188**, 796). — Kp_{20}: 186—187°.

5. ***2-Oxo-heptan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-n-capronsäure, α-Butylacetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Butyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 706; E I 246). *B.* Zur Bildung aus Natriumacetessigester und Butylhalogenid vgl. MORGAN, HOLMES, *Soc.* **125**, 762; HESS, BAPPERT, *A.* **441**, 153; BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 373; TSURUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 680; *C.* **1927** II, 2743. — Kp: 219—224° (M., H.); Kp_{25}: 120° bis 122° (Ts.); Kp_{22}: 126° (BI.); Kp_{17}: 114—115° (H., BA.). — Liefert beim Behandeln mit Butylbromid in Natriumäthylat-Lösung je nach den Reaktionsbedingungen entweder Dibutylessigsäureäthylester oder α.α-Dibutyl-acetessigsäure-äthylester als Hauptprodukt, außerdem Methyl-n-amyl-keton und Capronsäure-äthylester (H., BA.). Bei der Einw. von Butyljodid in Natriumäthylat-Lösung wird hauptsächlich Dibutylessigsäureäthylester, aber nur wenig α.α-Dibutyl-acetessigsäure-äthylester erhalten (BI., *A. ch.* [10] **7**, 355, 373). — Wachstumshemmende Wirkung auf Penicillium palitans und Oidium lactis: STOKOE, *Biochem. J.* **22**, 89, 90.

6. ***4-Oxo-heptan-carbonsäure-(3), α-Butyryl-buttersäure, Äthyl-butyrylessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

α-Butyryl-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 706). *B.* Beim Kochen von Buttersäureäthylester mit Natriumäthylat (MCELVAIN, *Am. Soc.* **51**, 3129). — Kp_{12}: 102—105°.

α-Butyryl-butyronitril, α-Cyan-dipropylketon, 4-Oxo-3-cyan-heptan $C_8H_{13}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Dibutyronitril (s. u.) beim Behandeln mit verd. Salzsäure (BAERTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 425; *C.* **1923** III, 124). — Kp: 215,5—216,5° (unkorr.); Kp_{30}: 110—112°. D_4^{20}: 0,9261. n_D^{20}: 1,4318.

β-Imino-α-äthyl-n-capronitril, α-Cyan-dipropylketon-imid bzw. **β-Amino-α.γ-diäthyl-crotonsäure-nitril** $C_8H_{14}N_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$ bzw. $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(C_2H_5)\cdot CN$, **„Dibutyronitril"** (H 706). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Butyronitril in Äther (BAERTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 424; *C.* **1923** III, 124).

α-Cyan-dipropylketon-semicarbazon $C_9H_{16}ON_4 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CN$. F: 88—90° (BAERTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **31**, 426; *C.* **1923** III, 124).

7. ***5-Oxo-3-methyl-hexan-carbonsäure-(1), γ-Methyl-δ-acetyl-n-valeriansäure, γ-Acetonyl-n-valeriansäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 246). *B.* Bei der Oxydation von 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(4) mit Permanganat in Wasser (GODCHOT, *C. r.* **176**, 1151). Aus den beiden stereoisomeren Formen des 1.3-Dimethyl-cyclohexanons-(4) durch Oxydation mit Permanganat in Wasser bei ca. 15° (G., *C. r.* **176**, 1151; *Bl.* [4] **33**, 963; G., BEDOS, *C. r.* **180**, 753). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 177°; D^{17}: 1,078; n_D^{17}: 1,4599 (G.).

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{18}: 130° (GODCHOT, *C. r.* **176**, 1151; *Bl.* [4] **33**, 965). D^{17}: 0,9715. n_D^{17}: 1,4334. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat in Äther 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentanon-(3).

8. ***3-Oxo-heptan-carbonsäure-(4), α-Propionyl-n-valeriansäure, Propyl-propionyl-essigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propionylessigsäureäthylester und Propylbromid in siedender Natriumäthylat-Lösung (v. AUWERS, DERSCH, *A.* **462**, 120). — Öl von angenehmem Geruch. Kp_{30}: 127°.

9. ***3-Oxo-2-methyl-hexan-carbonsäure-(2), α-Butyryl-isobuttersäure, Dimethyl-butyryl-essigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 707). *B.* Aus α-Butyrylpropionsäure-äthylester und Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (v. AUWERS, DERSCH, *A.* **462**, 121). — Öl von angenehmem Geruch. Kp_{15}: 99—104°.

10. ***4-Oxo-2-methyl-hexan-carbonsäure-(2), α.α-Dimethyl-β-propionyl-propionsäure, α.α.δ-Trimethyl-lävulinsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung mit heißer Kalilauge (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 354). — Blättchen (aus Ligroin). F: 86°. Schwer löslich in Ligroin.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172° (Quecksilberbad) (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 354).

α.α.δ-Trimethyl-lävulinsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-α-äthylester-α'-chlorid und Äthylzinkjodid in Essigester + Toluol (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 351). — Kp_{12}: 103°.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 126° (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 353). Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

11. ***2-Oxo-5-methyl-hexan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-isocapronsäure, α-Isobutyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Isobutyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 707; E I 246). *B.* Zur Bildung aus Natriumacetessigester und Isobutylhalogenid vgl. RUPE, COURVOISIER, *Helv.* **6**, 1063. — Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in absol. Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat und Kaliumäthylat bei 25°: WHITE, *Soc.* **1928**, 1414.

12. ***3-Oxo-2.2-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Propionyl-isovaleriansäure, β.β.δ-Trimethyl-lävulinsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Erwärmen mit Kalilauge (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 341). — Öl. Kp_{16}: 153°.

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol). F: 212° (Quecksilberbad) (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 342).

β.β.δ-Trimethyl-lävulinsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-chlorid und Äthylzinkjodid in Essigester + Toluol (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 339). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{12}: 103°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat in Äther 1.1.3-Trimethyl-cyclopentandion-(2.4).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149° (LE PELETIER DE ROSANBO, *A. ch.* [9] **19**, 340).

13. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 707; E I 246). *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von 4-Oxo-2.2-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1) auf 130—140° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 207; vgl. RUZICKA, *Helv.* **2** [1919], 154). — Kp_{25}: 162°. $D_4^{19,5}$: 1,0365. $n_D^{19,5}$: 1,4465. — Liefert mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur 6-Oxo-2.4.4-trimethyl-5.6-dihydro-1.4-pyran (QU.-I-K.). Bei der Einw. von Natrium in siedendem absolutem Alkohol entsteht β.β.δ-Trimethyl-δ-valerolacton (Syst. Nr. 2459) (QU.-I-K).

E I, S. 246, Z. 17 v. u. nach „mit Äther ausgezogen" füge zu „eingedampft und unter vermindertem Druck destilliert".

β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 708; E I 246). *B.* Aus der Säure durch Verestern mit alkoh. Salzsäure (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 207). Aus β.β-Dimethyl-glutarsäure-äthylester-chlorid und Methylzinkjodid in Essigester + Benzol bei Zimmertemperatur (QU.-I-K., *Soc.* **1929**, 208). — Kp_{18}: 113°. $D_4^{20,5}$: 0,9632. $n_D^{20,5}$: 1,4307.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 114° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 207).

14. ***2-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), γ.γ-Dimethyl-γ-äthyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Das H 709 beschriebene Präparat ist vielleicht als Methyl-diäthyl-brenztraubensäure $(C_2H_5)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ zu formulieren (NYBERGH, *B.* **55**, 1964 Anm. 5).

15. ***2-Oxo-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(3), α.α-Diäthyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ (H 710). — $Hg(C_8H_{13}O_3)_2$. F: 103° (Zers.) (KHARASCH, STAVELEY, *Am. Soc.* **45**, 2969). Leicht löslich in Pyridin und heißem Alkohol, schwer in Äther und kaltem Nitrobenzol. Liefert beim Schmelzen oder Erhitzen im Vakuum auf 85° Bis-[α.α-diäthyl-acetonyl]-quecksilber $[CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2]_2Hg$ (Syst. Nr. 441). Zersetzt sich bei der Einw. von heißem Nitrobenzol unter Abscheidung von Quecksilber.

α.α-Diäthyl-acetessigsäure-methylester $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 710). *B.* Zur Bildung aus Diäthylacetessigsäureäthylester und Methanol in Gegenwart von Alkoholat vgl. DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3347).

α.α-Diäthyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 710; E I 247). Kp_{760}: 210° (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 355); Kp_{752}: 211—212° (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3347); Kp_{18}: 102° (BI.). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1184. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Flüssigkeit: MORTON, ROSNEY, *Soc.* **1926**, 712; der Lösung in Alkohol: GROSSMANN, *Ph. Ch.* **109**, 332; Mo., Ro.; der Lösungen in Wasser, verd. Natronlauge, Natriumäthylat-Lösung und Piperidin: Mo., Ro. — Beim Behandeln mit Ameisensäureäthylester und Natrium in Äther entsteht α.α-Diäthyl-γ-formyl-acetessigsäure-äthylester (S. 469) (BENARY, MEYER, CHARISIUS, *B.* **59**, 110). Liefert mit Methylmagnesiumbromid in Äther wenig β-Oxy-α.α-diäthyl-isovaleriansäure-äthylester (S. 241) und andere Produkte (SALKOWSKI, *J. pr.* [2] **106**, 261). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1005. — Kaliumverbindung. Gelbrotes Pulver. Teilweise löslich in Äther mit gelber Farbe (SCHEIBLER, VOSS, *B.* **53**, 403).

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 711). Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 54° (BILLON, *C. r.* **179**, 1055; *A. ch.* [10] 7, 362). Kp_{15}: 148°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 3-Amino-2.2-diäthyl-butanol-(1) und sehr wenig β-Amino-α.α-diäthyl-buttersäure-äthylester.

α.α-Diäthyl-acetessigsäure-amid $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 711). Wirkt hypnotisch (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [4] **35**, 1024).

16. ***4-Oxo-2.3-dimethyl-pentan-carbonsäure-(2)***, *α.α-Dimethyl-β-acetyl-buttersäure*, *α.α.β-Trimethyl-lävulinsäure* $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* In sehr geringer Menge beim Behandeln von Methylmesityloxyd (E II 1, 796) mit siedender wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2614). Entsteht neben α.β.β-Trimethyl-lävulinsäure beim Behandeln von Trimethylbernsteinsäureanhydrid mit kalter Natriumäthylat-Lösung, Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Thionylchlorid auf 55°, Umsetzen der erhaltenen Methylesterchloride mit Methylzinkjodid in Essigester + Benzol in der Kälte und Verseifen mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge; Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone aus Methanol (B., *Soc.* **1928**, 2612). Beim Kochen von 5-Oxo-2.3.4.4-tetramethyl-4.5-dihydro-furan (Syst. Nr. 2460) mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge (B., *Soc.* **1928**, 2616). — Prismen (aus Äthylbromid + Petroläther). F: 77—78° (B., *Soc.* **1928**, 2613, 2616). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Trimethylbernsteinsäure.

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{14}H_{19}O_4N_3$. F: 207° (B., *Soc.* **1928**, 2616).

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Prismen (aus Methanol). F: 174° (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2613). In Methanol schwerer löslich als das Semicarbazon der α.β.β-Trimethyl-lävulinsäure.

17. ***4-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-carbonsäure-(2)***, *α.β.β-Trimethyl-β-acetyl-propionsäure*, *α.β.β-Trimethyl-lävulinsäure* $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 247). *B.* s. o. im Artikel α.α.β-Trimethyl-lävulinsäure. — Prismen (aus Petroläther). F: 65—66° (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2613). Löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 1-Oxo-2.2-dimethyl-butan-dicarbonsäure-(1.3) (S. 491).

Semicarbazon $C_9H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Prismen (aus Methanol). F: 155° (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2613). Leicht löslich in Methanol.

α.β.β-Trimethyl-lävulinsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 247). Kp_{14}: 110° (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2613). D_4^{19}: 0,9815. n_D^{19}: 1,4364.

18. ***2-Oxo-3.4-dimethyl-pentan-carbonsäure-(3)***, *α-Isopropyl-α-acetyl-propionsäure*, ***α-Methyl-α-isopropyl-acetessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Methyl-α-isopropyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3) \cdot (CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 711). Das Phenylhydrazon schmilzt bei 111—113° (v. AUWERS, DERSCH, *A.* **462**, 117).

8. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$.

1. ***2-Oxo-octan-carbonsäure-(1)***, ***β-Oxo-pelargonsäure***, ***Önanthoylessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Önanthoylessigsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 712; E I 247). *B.* Beim Behandeln von nicht näher beschriebenem α-Önanthoyl-acetessigsäureäthylester mit Ammoniak in Äther (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 504, S. 7; *C.* **1927** I, 1817).

2. ***3-Oxo-octan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-pelargonsäure, γ-n-Caproyl-propionsäure, δ-Butyl-lävulinsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-2-n-amyl-Δ^2-pyrrolon-(5) beim Kochen mit 5%iger Schwefelsäure (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 135; *C.* **1929** II, 745). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69—70°. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure Pelargonsäure.

3. ***8-Oxo-octan-carbonsäure-(1), ω-Oxo-pelargonsäure, Azelainaldehydsäure*** $C_9H_{16}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ (H 712; E I 248). *B.* Neben Azelainsäure bei der Oxydation von ω-Oxy-pelargonsäure mit Chromschwefelsäure (KERSCHBAUM, *B.* **60**, 906).

Trimere Azelainaldehydsäure $(C_9H_{16}O_3)_3$. *B.* Beim Verseifen von trimeren Azelainaldehydsäuremethylester (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1078). — Krystalle (aus Aceton). F: 112—113° (korr.).

Azelainaldehydsäuremethylester $C_{10}H_{18}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 248). *B.* Neben Nonylaldehyd bei der Ozonisierung von Ölsäuremethylester in Eisessig und Behandlung der mit Äther verdünnten Reaktionslösung mit Zinkstaub und Wasser (HELFERICH, SCHÄFER, *B.* **57**, 1914; NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1076). — Unangenehm fettartig riechendes Öl. Kp_3: 111—112° (korr.) (NO., AD.). $D_4^{16,7}$: 0,9938; $n_D^{16,7}$: 1,4426 (HE., SCH.); D_4^{20}: 0,9704; n_D^{20}: 1,4384 (NO., AD.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren zu trimerem Azelainaldehydsäuremethylester (s. u.) (NO., AD.). Oxydiert sich an der Luft zu Azelainsäuremonomethylester (NO., AD.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat in Alkohol unter 2,5—3 Atm. Druck ω-Oxy-pelargonsäure-methylester (LYCAN, AD., *Am. Soc.* **51**, 627). Gibt mit Butylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° 8-Oxy-dodecan-carbonsäure-(1)-methylester und andere Produkte (NO., AD., *Am. Soc.* **48**, 1079); reagiert analog mit anderen Alkyl- und Cycloalkyl-magnesiumbromiden (HIERS, AD., *Am. Soc.* **48**, 1091, 2391; TOMECKO, AD., *Am. Soc.* **49**, 529; ARVIN, AD., *Am. Soc.* **50**, 1794).

Trimerer Azelainaldehydsäuremethylester $(C_{10}H_{18}O_3)_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1078). — *B.* Beim Aufbewahren von Azelainaldehydsäuremethylester unter Luftausschluß (NO., AD.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 34—36° (korr.). — Depolymerisiert sich anscheinend im Vakuum unter 3 mm Druck bei ca. 300°. Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge trimere Azelainaldehydsäure (s. o.).

ω.ω-Dimethoxy-pelargonsäure-methylester $C_{12}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Azelainaldehydsäuremethylester mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur (HELFERICH, SCHÄFER, *B.* **57**, 1915). — Acetalartig riechendes Öl. Kp_{14}: 148—150°. D_4^{19}: 0,9379. $n_D^{19,8}$: 1,4312.

Azelainaldehydsäure-methylester-semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N: CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Essigester). F: 104—105° (korr.) (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1077).

Azelainaldehydsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 713; E I 248). *B.* Neben Nonylaldehyd beim Ozonisieren von Ölsäureäthylester in Eisessig und Behandeln der mit Äther verdünnten Reaktionslösung mit Zinkstaub und Wasser (HELFERICH, SCHÄFER, *B.* **57**, 1914). — Riecht unangenehm fettartig. $D_4^{18,5}$: 0,9961. $n_D^{18,5}$: 1,4418.

4. ***5-Oxo-6-methyl-heptan-carbonsäure-(1), δ-Isobutyryl-n-valeriansäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Ozonisierung von 1-Isopropyl-cyclohexen-(1) in Eisessig unter Eiskühlung und nachfolgendes Erwärmen des Reaktionsgemisches (MEERWEIN, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 302). — Öl. Kp_{18}: 185—190°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 150—151° (MEERWEIN, SCHÄFER, *J. pr.* [2] **104**, 304).

5. ***5-Oxo-4-äthyl-hexan-carbonsäure-(1), δ-Acetyl-önanthsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 713). *B.* Bei der Ozonisierung von 1-Äthyl-1-isopropenyl-cyclopentanon-(2) in Essigsäure (KON, NUTLAND, *Soc.* **1926**, 3108).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. Tafeln (aus Alkohol). F: 141—142° (KON, NUTLAND, *Soc.* **1926**, 3108).

6. ***6-Oxo-2-methyl-heptan-carbonsäure-(3), α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Inaktive α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 714, Nr. 11c; E I 249, Nr. 9a). *B.* Neben anderen Produkten bei

der Einw. von Sauerstoff auf Buccocampher in wasserhaltigem Äther in Gegenwart von Platinschwarz (Cusmano, Cattini, *G.* **54**, 386). Bei der Oxydation von Buccocampher mit Permanganat in Aceton bei 0° (Asahina, Kuwada, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, 3; *C.* **1923** I, 1391). — Krystalle (aus Wasser). F: 43—45° (A., K.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 714; E I 249). F: 157° (Asahina, Kuwada, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, 4; *C.* **1923** I, 1391).

b) ***Aus opt.-akt. Ausgangsstoffen hergestellte Präparate von α-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 714, Nr. 11a und 11b; E I 249, Nr. 9b).

α) ***Präparat von Simonsen.*** *B.* Bei der Oxydation von teilweise racemisiertem rechtsdrehendem p-Menthen-(1)-on-(3) (Piperiton) mit Permanganat in verd. Natronlauge bei 0° (Simonsen, *Soc.* **119**, 1646, 1653). — Kp_{48}: 195—200°. — Gibt bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung bei 0° optisch-inaktive α-Isopropyl-glutarsäure. — $AgC_9H_{15}O_3$.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 150—152° (Simonsen, *Soc.* **119**, 1653).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{53}: 170—180°; $[\alpha]_D^{20}$: —5,6° (Simonsen, *Soc.* **119**, 1653).

Äthylester-semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115° (Simonsen, *Soc.* **119**, 1653).

β) ***Präparat von Penfold.*** *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von linksdrehendem p-Menthen-(1)-on-(3) (Piperiton) mit Permanganat in wäßriger oder alkalischer Lösung (Penfold, *Perfum. essent. Oil Rec.* **13**, 323; *C.* **1923** I, 1540). — Tiefgelbes Öl. Kp_{12}: 175—177°. $n_D^{22,5}$: 1,4521.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 158° (Penfold, *Perfum. essent. Oil. Rec.* **13**, 323; *C.* **1923** I, 1540).

γ) ***Präparat von Rupe, Gubler.*** *B.* Aus 2-Methylen-p-menthanon-(3) (erstes Ausgangsmaterial: Pulegon) bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff und bei der Oxydation mit Permanganat in kalter wäßriger Lösung (Rupe, Gubler, *Helv.* **9**, 588, 591). — Kp_{11}: 158—160°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154—155° (Rupe, Gubler, *Helv.* **9**, 588).

7. ***6-Oxo-2-methyl-heptan-carbonsäure-(4), β-Isopropyl-β′-acetyl-isobuttersäure, Isobutyl-acetonyl-essigsäure, α-Isobutyl-lävulinsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 714). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Isobutyl-acetonyl-malonsäure-diäthylester mit Alkalilauge (Gault, Salomon, *A. ch.* [10] **2**, 169). Aus 3-Methyl-5-isobutyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (G., S., *A. ch.* [10] **2**, 206). — Kp_{30}: 171—173°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 715). [illegible]: 188—189° (Zers.) (Gault, Salomon, *A. ch.* [10] **2**, 207). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

8. ***2-[illegible]o-6-methyl-heptan-carbonsäure-(3), α-Isoamyl-acetessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-Isoamyl-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 715). Elektrische Leitfähigkeit von absolut-alkoholischen Lösungen in Gegenwart von Natriumäthylat und Kaliumäthylat bei 25°: White, *Soc.* **1928**, 1414. — Wachstumshemmende Wirkung von „Amylacetessigester" auf Penicillium palitans und Oidium lactis: Stokoe, *Biochem. J.* **22**, 89.

9. ***4-Oxo-6-methyl-heptan-carbonsäure-(2), β-Isovaleryl-isobuttersäure, α-Methyl-β-isovaleryl-propionsäure, α-Methyl-δ-isopropyl-lävulinsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive α-Methyl-β-isovaleryl-propionsäure.*** *B.* Beim Kochen von α-Methyl-α′-isovaleryl-bernsteinsäure-diäthylester mit alkoh. Kalilauge (Jones, *Soc.* **1926**, 2769). — Kp_{34}: 169—170°.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. F: 166° (Jones, *Soc.* **1926**, 2769).

b) ***Linksdrehende α-Methyl-β-isovaleryl-propionsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Oxydation von rechtsdrehendem

2.6-Dimethyl-octen-(7)-on-(4) mit der berechneten Menge Permanganat in Aceton bei 0° (JONES, SMITH, *Soc.* **127**, 2535). — Nadeln. F: 25°. Kp_{25}: 169—171°. α_D^{17}: —2,1° (unverdünnt; l = 10 cm). — Liefert beim Kochen mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure Essigsäure, Methylbernsteinsäure und wenig Isovaleriansäure. Bei der Oxydation mit verdünnter alkalischer Permanganat-Lösung unter Eiskühlung entstehen Essigsäure, Oxalsäure und wenig Isovaleriansäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 166° (JONES, SMITH, *Soc.* **127**, 2536; J., *Soc.* **1926**, 2769).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{25}: 127° (JONES, SMITH, *Soc.* **127**, 2536).

Äthylester-semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 122° (JONES, SMITH, *Soc.* **127**, 2536).

10. ***2-Oxo-3-methyl-heptan-carbonsäure-(3), α-Methyl-α-acetyl-n-capronsäure, α-Methyl-α-butyl-acetessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-Methyl-α-butyl-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Butyl-acetessigsäure-äthylester beim Erwärmen mit Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (POWELL, *Am. Soc.* **46**, 2517). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 120—121°. D_4^{20}: 0,9460. n_D^{20}: 1,4320.

11. ***5-Oxo-3.4-dimethyl-hexan-carbonsäure-(1), γ-Methyl-δ-acetyl-n-capronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-1-acetyl-cyclopentanon-(5) beim Schütteln mit 10%iger Kalilauge (GODCHOT, *C. r.* **176**, 1153; *Bl.* [4] **33**, 969). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 164—165°. D^{15}: 1,055. n_D^{15}: 1,4631.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle. F: 125° (Zers.) (GODCHOT, *Bl.* [4] **33**, 969).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{13}: ca. 134—135° (GODCHOT, *C. r.* **176**, 1153; *Bl.* [4] **33**, 969). D^{13}: 0,9865. n_D^{13}: 1,4488.

12. ***2-Oxo-5-methyl-heptan-carbonsäure-(3), γ-Methyl-α-acetyl-n-capronsäure, α-[β-Methyl-butyl]-acetessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-d-Amyl-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 716).

H 716, Z. 33 v. o. statt „48,93°" lies „+8,93°".

13. ***4-Oxo-2-isopropyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Isopropyl-γ-acetyl-buttersäure, β-Acetonyl-isocapronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 717). *B.* Bei der Oxydation von 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(5) mit Chromtrioxyd in Essigsäure (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **28**, Nr. 8, S. 21; *C.* **1928** II, 39).

Oxim $C_9H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ (H 717). F: 94—96° (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **28**, Nr. 8, S. 21; *C.* **1928** II, 39).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 717). F: 144—145° (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **28**, Nr. 8, S. 21; *C.* **1928** II, 39).

14. ***4-Oxo-2-methyl-2-äthyl-pentan-carbonsäure-(1), δ-Oxo-β-methyl-β-äthyl-n-capronsäure, β-Methyl-β-äthyl-γ-acetyl-buttersäure, β-Methyl-β-acetonyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1917). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von 4-Oxo-2-methyl-2-äthylpentan-dicarbonsäure-(1.1) auf 130—140° (QU.-I-K.). — Öl. Kp_{10}: 150°. $D_4^{18,1}$: 1,0425. $n_D^{18,1}$: 1,4577. — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid 6-Oxo-2.4-dimethyl-4-äthyl-5.6-dihydro-1.4-pyran (Syst. Nr. 2460). — $AgC_9H_{15}O_3$.

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 152° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1917).

β-Methyl-β-äthyl-γ-acetyl-buttersäure-äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β-Methyl-β-äthyl-glutarsäure-monoäthylester mit Thionylchlorid auf 50—60° und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Methylzinkjodid in Essigester + Benzol unter Kühlung (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1917). — Kp_{10}: 112°. $D_4^{17,4}$: 0,9675. $n_D^{17,4}$: 1,4390. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung 1-Methyl-1-äthyl-cyclohexandion-(3.5).

Semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Methanol). F: 94° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1917).

15. *3-Oxo-2.4.4-trimethyl-pentan-carbonsäure-(2), β-Oxo-α.α.γ.γ-tetramethyl-n-valeriansäure, Pentamethylacetessigsäure* $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_3C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 250). *B.* Neben Kohlensäure-äthylester-[2.4-dimethyl-penten-(2)-yl-(3)-ester] (S. 7) durch Einw. von Natriumamid auf Pentamethylaceton in Benzol und Behandlung der entstandenen Natriumverbindung des Pentamethylacetons mit Chlorameisensäureäthylester (HALLER, BAUER, *A. ch.* [10] **1**, 292). — Kp_{26}: 100—110°.

9. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. *3-Oxo-nonan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-caprinsäure, β-Önanthoyl-propionsäure, δ-n-Amyl-lävulinsäure* $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-2-n-hexyl-Δ^2-pyrrolon-(5) mit 50%iger Schwefelsäure (LUKEŠ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 136; *C.* **1929** II, 745). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 71°. — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure Caprinsäure. — $AgC_{10}H_{17}O_3$.

2. *8-Oxo-nonan-carbonsäure-(1), ϑ-Oxo-caprinsäure, η-Acetyl-caprylsäure* $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

η-Acetyl-caprylsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Azelainsäure-äthylester-chlorid und Methylzinkjodid in Essigester + Toluol + Xylol unter Eiskühlung (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **10**, 693). — Kp_{11}: 151—153°.

Semicarbazon $C_{13}H_{25}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103° (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **10**, 693).

3. *9-Oxo-nonan-carbonsäure-(1), ω-Oxo-caprinsäure, ω-Formyl-pelargonsäure, Sebacinaldehydsäure* $C_{10}H_{18}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$.

Sebacinaldehydsäuremethylester $C_{11}H_{20}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 250). *B.* Zur Bildung bei der Ozonisierung von Undecylensäuremethylester vgl. NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1076. — Kp_3: 120—121° (korr.); D_4^{20}: 0,9663; n_D^{20}: 1,4410 (NO., AD.). — Oxydiert sich an der Luft zu Sebacinsäure-monomethylester (NO., AD.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat in Alkohol unter 2,5—3 Atm. Druck ω-Oxy-caprinsäure-methylester (LYCAN, AD., *Am. Soc.* **51**, 627). Beim Behandeln mit n-Octylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° entsteht ι-Oxy-stearinsäure-methylester in mäßiger Ausbeute (TOMECKO, AD., *Am. Soc.* **49**, 529); reagiert analog mit Cyclohexylmagnesiumbromid (HIERS, AD., *Am. Soc.* **48**, 2391), [Cyclopentyl-methyl]-magnesiumbromid (NO., AD., *Am. Soc.* **48**, 1087) und [β-Cyclohexyl-äthyl]-magnesiumbromid (H., AD., *Am. Soc.* **48**, 2392).

Semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$ (E I 250). Krystalle (aus Essigester). F: 98—100° (korr.) (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1077).

4. *2-Oxo-nonan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-caprylsäure, α-n-Hexyl-acetessigsäure* $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 718). *B.* Zur Bildung aus 1-Jod-hexan und Natriumacetessigester vgl. TSURUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 682; *C.* **1927** II, 2743. — Öl. Kp_{15}: 136—138°.

5. *5-Oxo-2.6-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), β-Methyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure* $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 719; E I 251). *B.* Bei der Oxydation von d-Menthon mit Permanganat (MURAYAMA, ITAGAKI, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 476, S. 5; *C.* **1922** I, 361).

6. *2-Oxo-7-methyl-octan-carbonsäure-(3), ε-Methyl-α-acetyl-önanthsäure, α-Isohexyl-acetessigsäure* $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und 5-Jod-2-methyl-pentan in Natriumäthylat-Lösung (NELSON, DAWSON, *Am. Soc.* **45**, 2180). — Kp_{30}: 155—160°.

7. *6-Oxo-2.5-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), β-Methyl-ε-acetyl-önanthsäure* $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 720; E I 251). *B.* Bei der Ozonisierung von 1.4-Dimethyl-1-isopropenyl-cyclohexanon-(2) in Eisessig (KON, NUTLAND, *Soc.* **1926**, 3110).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 166—168° (KON, NUTLAND, *Soc.* **1926**, 3110).

8. ***6-Oxo-4.4-dimethyl-heptan-carbonsäure-(1), δ.δ-Dimethyl-ε-acetyl-n-capronsäure, δ.δ-Dimethyl-δ-acetonyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 720; E I 251). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Kalilauge auf 1.1-Dimethyl-2-acetyl-cyclohexanon-(3) vgl. CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **119**, 272.

9. ***5-Oxo-2-isopropyl-hexan-carbonsäure-(1), ε-Oxo-β-isopropyl-önanthsäure, β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. H 720; E I 251).

a) ***Rechtsdrehende β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von linksdrehendem β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeraldehyd (E II 1, 851) mit einer etwas mehr als 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat in Wasser (v. BRAUN, WERNER, *B.* **62**, 1058). — Dickes, gelbliches Öl. Kp_{12}: 188°. D_4^{20}: 1,020. $[\alpha]_D^{20}$: +2,5° (unverdünnt). — Liefert bei Einw. von Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung rechtsdrehende β-Isopropyl-adipinsäure.

b) ***Optisch-aktives(?) Präparat von Meerwein*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von optisch-aktivem p-Menthandiol-(1.2) (erstes Ausgangsmaterial: d-Limonen) mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 50—60° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 22). Bei der Oxydation von rechtsdrehendem Tetrahydrocarvon mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 50—60° (M.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 162—164° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **113**, 22).

10. ***6-Oxo-5-äthyl-heptan-carbonsäure-(2), α-Methyl-δ-acetyl-önanthsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Ozonisierung von 1-Methyl-3-äthyl-3-isopropenyl-cyclopentanon-(2) in Eisessig (KON, NUTLAND, *Soc.* **1926**, 3109).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Tafeln (aus Alkohol). F: 147—148° (KON, NUTLAND, *Soc.* **1926**, 3109).

11. ***3-Oxo-4-äthyl-heptan-carbonsäure-(4), α-Äthyl-α-propionyl-n-valeriansäure, Äthyl-propyl-propionyl-essigsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propyl-propionyl-essigsäure-äthylester und Äthyljodid in Natriumäthylat-Lösung (v. AUWERS, DERSCH, *A.* **462**, 120). — Öl von angenehmem Geruch. Kp_{40}: 138—142°.

12. ***4-Acetyl-heptan-carbonsäure-(4), α-Propyl-α-acetyl-n-valeriansäure, α.α-Dipropyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

α.α-Dipropyl-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 721). Kp_{18}: 130° (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 366).

α.α-Dipropyl-acetessigsäure-äthylester-oxim $C_{12}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 80° (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 366). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Ligroin. — Gibt beim Behandeln mit Natrium in absol. Alkohol γ-Amino-β.β-dipropyl-butylalkohol als Hauptprodukt neben geringeren Mengen α.α-Dipropyl-aceton-oxim, Dipropylessigsäure, 2-Amino-3-propyl-hexan und anderen Produkten.

α.α-Dipropyl-acetessigsäure-amid $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Propyl-acetessigsäure-amid und Propyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [4] **35**, 1024). — F: 100°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser. — Besitzt hypnotische Wirkung.

13. ***4-Oxo-3-methyl-2-isopropyl-pentan-carbonsäure-(1), β-Isopropyl-γ-acetyl-n-valeriansäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Vgl. 2-Oxy-6-oxo-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin („Oxythujamenthonisoxime"), H 21, 575; E I 21, 453.

14. ***4-Oxo-2.2-diäthyl-pentan-carbonsäure-(1), β.β-Diäthyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1919). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von 4-Oxo-2.2-diäthyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1) über den Schmelzpunkt (QU.-I-K., *Soc.* **1929**, 1914, 1919). — Sirup. Kp_{10}: 158°. $D_4^{14,2}$: 1,0421. $n_D^{14,2}$: 1,4664. — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid 6-Oxo-2-methyl-4.4-diäthyl-5.6-dihydro-1.4-pyran (Syst. Nr. 2460).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Methanol). F: 155° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1919).

β.β-Diäthyl-γ-acetyl-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von β.β-Diäthyl-glutarsäure-monoäthylester mit Thionylchlorid auf 60—65° und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Methylzinkjodid in Essigester + Benzol unter Kühlung (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1919). — Kp_{11}: 125°. $D_4^{18,8}$: 0,9664. $n_D^{18,8}$: 1,4439.

Semicarbazon $C_{13}H_{25}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 93° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1919).

15. ***2-Oxo-5-methyl-3-äthyl-hexan-carbonsäure-(3), α-Äthyl-α-acetyl-isocapronsäure, α-Äthyl-α-isobutyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Äthyl-α-isobutyl-acetessigsäure-amid $C_{10}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. F: 108° (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [4] **35**, 1024). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser. [KNOBLOCH]

10. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_3$.

1. ***2-Oxo-decan-carbonsäure-(1), β-Oxo-undecylsäure, Pelargonoyl-essigsäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Pelargonsäurechlorid auf Natriumacetessigester und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 4; *C.* **1926** I, 2670). — Gelbliches Öl. Kp_{26}: 140—160°. D^{20}: 0,907. — Gibt beim Behandeln mit 0,5%iger Alkalilauge bei 70° oder mit 1%iger Alkalilauge bei Zimmertemperatur Methyl-n-octyl-keton, Pelargonsäure und Essigsäure. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin erhält man 1-Phenyl-3-n-octyl-pyrazolon-(5). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Kupfersalz. F: 87°. Löslich in Benzol und Chloroform.

2. ***3-Oxo-decan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-undecylsäure, β-Capryloyl-propionsäure, δ-n-Hexyl-lävulinsäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Die Konstitution dieser Verbindung ist nicht völlig aufgeklärt. — *B.* Bei der Oxydation von γ-Oxy-undecylsäure (S. 243) mit Chromsäure (GRÜN, WIRTH, *B.* **55**, 2218). — Nadeln. F: 78°. — Bildet ein bei 122° schmelzendes Semicarbazon.

3. ***8-Oxo-decan-carbonsäure-(1), θ-Oxo-undecylsäure, η-Propionyl-caprylsäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$. Ist Nebenbestandteil der als Gemisch erkannten ι-Oxo-undecylsäure (F: 49°) von WELANDER, *B.* **28**, 1449 (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2259). — *B.* In geringer Menge neben viel ι-Oxo-undecylsäure bei der Einw. von Salzsäure auf die aus Quecksilber(II)-acetat und Undecin-(2)-säure-(11) in Eisessig entstehenden Quecksilber(II)-salze von Oxo-bis-acetoxymercuri-decan-carbonsäuren-(1) (S. 469) (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2259). — Krystalle (aus Petroläther). F: 43,5°.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben viel θ-Acetyl-pelargonsäure-äthylester bei Einw. von kalter verdünnter Salzsäure auf die aus Quecksilber(II)-acetat und Undecin-(2)-säure-(11)-äthylester entstehenden Äthylester von Oxo-bis-acetoxymercuri-decan-carbonsäuren-(1) (S. 469) (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2260).

4. ***9-Oxo-decan-carbonsäure-(1), ι-Oxo-undecylsäure, θ-Acetyl-pelargonsäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ (H 722). Das im Hauptwerk beschriebene Präparat von WELANDER, *B.* **28**, 1449 wird als Gemisch von viel ι-Oxo-undecylsäure und wenig θ-Oxo-undecylsäure erkannt (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2259). — *B.* In geringer Menge bei längerer Einw. von ca. 88%iger Schwefelsäure auf Undecin-(1)-säure-(11) (M., B., *Am. Soc.* **49**, 2258). Neben wenig θ-Oxo-undecylsäure bei der Einw. von Salzsäure auf die aus Quecksilber(II)-acetat und Undecin-(2)-säure-(11) in Eisessig entstehenden Quecksilber(II)-salze von Oxo-bis-acetoxymercuri-decan-carbonsäuren-(1) (S. 469) (M., B.). Bei Einw. von warmer, mäßig konzentrierter Salzsäure auf das Quecksilber(II)-salz der ι-Oxo-x.x.x-tris-acetoxymercuri-undecylsäure (S. 495) (M., B.). Neben Undecanol-(11)-on-(2) bei der Oxydation von Undecandiol-(1.10) mit Chromessigsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1084). Bei der Oxydation von 9-Oxy-decan-carbonsäure-(1) mit Chromessigsäure (CH., Mitarb.). — Nadeln oder Blättchen (aus Petroläther, Petroläther + Benzol oder Wasser). F: 59,5° (M., B.), 59—59,6° (CH., Mitarb.). Kp_1: 166—167° (CH., Mitarb.). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer kaltem Petroläther, schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser (M., B.).

ι-Oximino-undecylsäure, θ-Acetyl-pelargonsäure-oxim $C_{11}H_{21}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ (H 722). Die von WELANDER, *B.* **28**, 1449 beschriebene ölige Verbindung

wird von MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2259 als Gemisch erkannt (vgl. den vorangehenden Artikel). — F: 68—69° (M., B.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Sebacinsäure-monomethylamid und ω-Acetamino-pelargonsäure (M., B.).

ϑ-Acetyl-pelargonsäure-semicarbazon $C_{12}H_{23}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 136,5° (korr.) (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2263), 134—135° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1093).

ϑ-Acetyl-pelargonsäure-methylester $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ϑ-Acetyl-pelargonsäure und methylalkoholischer Schwefelsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **9**, 1084). — Flüssigkeit. F: +17°. $Kp_{13,5}$: 163—164°. D^{20}: 0,959.

ϑ-Acetyl-pelargonsäure-äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. kalter verdünnter Salzsäure auf ι-Oxo-ϰ.ϰ.ϰ-tris-acetoxymercuri-undecylsäure-äthylester (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2262). Neben wenig η-Propionyl-caprylsäure-äthylester bei Einw. von kalter verdünnter Salzsäure auf die aus Quecksilber(II)-acetat und Undecin-(2)-säure-(11)-äthylester entstehenden Äthylester von Oxo-bis-acetoxymercuri-decan-carbonsäuren-(1) (S. 469) (M., B.). Aus Sebacinsäure-äthylester-chlorid und Methylzinkjodid in Xylol unter Eiskühlung (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **10**, 693). Bei der Destillation von 9.10-Oxido-decan-carbonsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 933). — Kp_{17}: 180—190° (L., W.); Kp_{12}: 169—170° (korr.) (M., B.), 161—163° (R., ST.). D_4^0: 0,899; n_D^{18}: 1,441 (L., W.).

ϑ-Acetyl-pelargonsäure-äthylester-semicarbazon $C_{14}H_{27}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109° (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 933).

5. ***10-Oxo-decan-carbonsäure-(1), ϰ-Oxo-undecylsäure, ω-Oxo-undecylsäure, ω-Formyl-caprinsäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht beim Oxydieren von Cetoleinsäure-methylester (E II **2**, 449) mit Ozon (TOYAMA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **30**, 154 B; *C.* **1927** II, 2744).

ω-Formyl-caprinsäure-methylester $C_{12}H_{22}O_3 = OHC\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Ozonisierung von Dodecen-(1)-säure-(12)-methylester in Eisessig und Erwärmen der mit Äther verd. Ozonid-Lösung mit Zinkstaub und Wasser (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 528; DAVIES, A., *Am. Soc.* **50**, 1752). — Kp_4: 141—143° (D., A.). D_4^{20}: 0,9594; n_D^{20}: 1,4430 (T., A.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat-Lösung in Alkohol unter 2,5—3 Atm. Druck ω-Oxy-undecylsäure-methylester (LYCAN, A., *Am. Soc.* **51**, 627). Liefert mit n-Amylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° in Stickstoffatmosphäre ϰ-Oxy-palmitinsäure-methylester (D., A.), mit n-Heptylmagnesiumbromid wenig ϰ-Oxy-stearinsäure-methylester (T., A.).

Semicarbazon $C_{13}H_{25}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 114—115° (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 528).

6. ***2-Oxo-decan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-pelargonsäure, α-n-Heptyl-acetessigsäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-n-Heptyl-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 722). Kp_{21}: 154—157° (TSURUMI, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **16**, 683; *C.* **1927** II, 2744). — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Methyl-n-octyl-keton (Ts.). Kondensiert man die Natriumverbindung mit Sebacinsäure-äthylester-chlorid in Äther und hydrolysiert den erhaltenen Ester nacheinander mit kalter verdünnter Natronlauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und mit siedender verdünnter Natronlauge, so erhält man ι-Oxo-stearinsäure (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **127**, 178).

7. ***4-Oxo-3.7-dimethyl-octan-carbonsäure-(1), γ-Isocaproyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-α-isocaproyl-glutarsäure-diäthylester mit konz. Salzsäure (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 858). Bei der Einw. von Salzsäure auf die sauren Produkte, die neben α-Methyl-α-isocaproyl-glutarsäure-diäthylester bei der Kondensation von α-Isocaproyl-propionsäure-äthylester mit β-Jod-propionsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung entstehen (R., PF.). — Kp_{12}: 183—184°.

γ-Isocaproyl-n-valeriansäure-äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Isocaproyl-n-valeriansäure und alkoh. Schwefelsäure (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 858). — Kp_{12}: 143—144°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromessigester und durch Jod aktiviertem Zink in Äther das Lacton des β-Oxy-γ-methyl-β-isoamyl-pimelinsäure-α-äthylesters (Syst. Nr. 2619).

8. ***5-Oxo-3.7-dimethyl-octan-carbonsäure-(4), β-Methyl-α-isovaleryl-n-valeriansäure, sek.-Butyl-isovaleryl-essigsäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form.

sek.-Butyl-isovaleryl-essigsäure-äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Isovalerylessigsäure-äthylester mit sek. Butyljodid in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (JONES, *Soc.* **1926**, 2769). — Kp_{24}: 133°. — Liefert bei 15-stdg. Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge 2.6-Dimethyl-octanon-(4).

11. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. ***8-Oxo-undecan-carbonsäure-(1), ϑ-Oxo-laurinsäure, ω-Butyrylcaprylsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Ipurolsäure (S. 267) mit Acetanhydrid und Natriumacetat, behandelt die entstandene ungesättigte Säure mit Ozon in Chloroform, verseift und oxydiert die erhaltene Oxysäure mit der berechneten Menge Chromessigsäure (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 1; *C.* **1926** I, 135). Durch Einw. von Propylzinkjodid auf Azelainsäure-äthylester-chlorid und nachfolgende Verseifung (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 504, S. 8; *C.* **1927** I, 1817). Bei der Oxydation von ϑ-Oxy-laurinsäure mit Chromessigsäure (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 544, S. 77; *C.* **1927** II, 1016). — Blättchen. F: 56° (ASANO), 55—56° (A., N.). — Geht durch Behandlung mit Zinkstaub und Kalilauge nicht in ϑ-Oxy-laurinsäure über (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 544, S. 76).

Semicarbazon $C_{13}H_{25}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. Krystallinisches Pulver. F: 131° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1924**, Nr. 504, S. 8; **1927**, Nr. 544, S. 77; *C.* **1927** I, 1817; II, 1016; ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 1; *C.* **1926** I, 135).

2. ***11-Oxo-undecan-carbonsäure-(1), ω-Oxo-laurinsäure, ω-Formylundecylsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$.

ω-Formyl-undecylsäure-methylester $C_{13}H_{24}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Ozonisierung von Tridecen-(1)-säure-(13)-methylester in Eisessig und Erwärmen der mit Äther verd. Ozonid-Lösung mit Zinkstaub und Wasser (TOMECKO, ADAMS, *Am. Soc.* **49**, 529). — F: 16°; Kp_3: 154°; D_{20}^{20}: 0,9504; n_D^{20}: 1,4458 (T., A.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat-Lösung in Alkohol unter 2,5—3 Atm. Druck ω-Oxy-laurinsäure-methylester (LYCAN, A., *Am. Soc.* **51**, 627). Gibt mit n-Hexylmagnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° wenig λ-Oxy-stearinsäure-methylester (T., A.).

Semicarbazon $C_{14}H_{27}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äthylacetat). F: 90—92° (LYCAN, ADAMS, *Am. Soc.* **51**, 627).

3. ***2-Oxo-undecan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-caprinsäure, α-n-Octylacetessigsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-n-Octyl-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 723). Die Natriumverbindung liefert bei Einw. auf Azelainsäure-äthylester-chlorid in Äther und aufeinanderfolgender Behandlung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge ϑ-Oxostearinsäure und wenig Methyl-n-nonyl-keton (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2206). Die analoge Reaktion mit Sebacinsäure-äthylester-chlorid führt zu ι-Oxo-nonadecylsäure.

4. ***5-Acetyl-nonan-carbonsäure-(5), α-Butyl-α-acetyl-n-capronsäure, α.α-Dibutyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α.α-Dibutyl-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei wiederholter Einw. von Butyljodid auf Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat (BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 373). Neben anderen Produkten beim Kochen von Acetessigester mit Butylbromid in Natriumäthylat-Lösung (HESS, BAPPERT, *A.* **441**, 153) oder beim Kochen von α-Butyl-acetessigsäure-äthylester mit Butylbromid unter allmählichem Zusatz von Natriumäthylat-Lösung (H., B.). — Kp_{18}: 146° (BI.); Kp_{15}: 135,5° (H., B.). D_4^{20}: 0,9320; n_D^{20}: 1,4404 (H., B.). — Liefert bei längerem Kochen mit 10%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge α.α-Dibutyl-aceton (H., B.).

Oxim $C_{14}H_{27}O_3N = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Nadeln. F: 72° (BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 375). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α.α-Dibutyl-acetonoxim, 5-[α-Amino-äthyl]-nonan und 3-Amino-2.2-dibutyl-butanol-(1).

12. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{24}O_3$.

1. ***11-Oxo-dodecan-carbonsäure-(1), λ-Oxo-tridecylsäure, ω-Acetylundecylsäure*** $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Tridecandiol-(1.12) mit Chromessigsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 121). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 70—71°. Kp_1: 185—186°.

ω-Acetyl-undecylsäure-methylester $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Acetyl-undecylsäure und Methanol (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 121). — Blättchen (aus Petroläther). F: 32,6—33,2°. Kp_{15}: 185—186°.

2. ***12-Oxo-dodecan-carbonsäure-(1), ω-Oxo-tridecylsäure, ω-Formyl-laurinsäure, Brassylaldehydsäure*** $C_{13}H_{24}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Ozonisierung von Brassidinsäure in Chloroform (HOLDE, ZADEK, *B.* **56**, 2057). — Wurde nicht rein erhalten.

Brassylaldehydsäure-peroxyd $C_{13}H_{24}O_4 = O_2HC \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Ozonisierung von Brassidinsäure in Chloroform (HOLDE, ZADEK, *B.* **56**, 2057). — Krystalle (aus Petroläther). F: 98—100° (Zers.).

Brassylaldehydsäure-methylester $C_{14}H_{26}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Ozonisierung von Erucasäuremethylester in Eisessig und folgendes Erwärmen der mit Äther verd. Ozonid-Lösung mit Zinkstaub und Wasser (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1076). — F: 19—20°; Kp_3: 152—153° (korr.); D_4^{20}: 0,9399; n_D^{20}: 1,4469 (N., A.). — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft zu Brassylsäure-monomethylester (N., A.). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxyd und wenig Eisen(II)-sulfat-Lösung in Alkohol unter 2,5—3 Atm. Druck ω-Oxy-tridecylsäure-methylester (LYCAN, A., *Am. Soc.* **51**, 627). Gibt mit n-Amyl-magnesiumbromid in Äther bei 0° bis —5° wenig μ-Oxy-stearinsäure-methylester (TOMECKO, A., *Am. Soc.* **49**, 529), mit Cyclopentylmagnesiumbromid dagegen wenig 12-Oxy-12-cyclopentyl-dodecan-carbonsäure-(1)-methylester, 12-Oxy-dodecan-carbonsäure-(1)-methylester, 12.13-Dioxy-tetrakosan-dicarbonsäure-(1.24)-dimethylester und andere Produkte (N., A.).

Semicarbazon $C_{15}H_{29}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Äthylacetat). F: 116,5—117,5° (korr.) (NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* **48**, 1077).

ω.ω-Diäthoxy-tridecylsäure-äthylester $C_{19}H_{38}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch längere Behandlung der bei der Ozonisierung von Brassidinsäure in Chloroform neben anderen Produkten entstehenden Brassylaldehydsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (HOLDE, ZADEK, *B.* **56**, 2057). — Leicht bewegliches, angenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 175—180°.

3. ***12-Oxo-dodecan-carbonsäure-(2), ω-Oxo-α-methyl-laurinsäure, α-Methyl-ω-formyl-undecylsäure*** $C_{13}H_{24}O_3 = OHC \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben Undecan-dicarbonsäure-(1.10) bei der Ozonspaltung von Tridecen-(12)-carbonsäure-(2) in Tetrachlorkohlenstoff (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 169). — Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 40°. Kp_1: 184—186°. — Oxydiert sich leicht an der Luft. Wird durch alkal. Permanganat-Lösung zu Undecan-dicarbonsäure-(1.10) oxydiert.

Semicarbazon $C_{14}H_{27}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}HC \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol oder Essigester). F: 129,5—130,5° (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 170). — Schwer löslich in kaltem Äther.

4. ***2-Oxo-dodecan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-undecylsäure, α-n-Nonyl-acetessigsäure*** $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-n-Nonyl-acetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{28}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus n-Nonyljodid und Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2206). — Kp_{42}: 191°. — Die Natriumverbindung liefert bei Einw. auf Bernsteinsäure-methylester-chlorid in kaltem Äther und aufeinanderfolgender Behandlung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge γ-Oxo-myristinsäure.

13. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{26}O_3$.

1. ***2-Oxo-tridecan-carbonsäure-(1), β-Oxo-myristinsäure, Lauroyl-essigsäure*** $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen des Äthylesters mit 1%iger Alkalilauge auf 70° (ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 5; *C.* **1926** I, 2670). — F: 39—40°. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Semicarbazon $C_{15}H_{29}O_3N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C({:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 253° (ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 5; *C.* **1926** I, 2670).

Lauroylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Laurinsäurechlorid durch Einw. von Natriumacetessigester und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 5; *C.* **1926** I, 2670). — Kp_6: 155—173°. — Gibt bei 1-stdg. Erwärmen mit 1%iger Alkalilauge auf 70° β-Oxo-myristinsäure, bei längerem Erwärmen mit stärkerer Lauge Methyl-n-undecyl-keton und Laurinsäure.

2. ***3-Oxo-tridecan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-myristinsäure, δ-n-Nonyl-lävulinsäure*** $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Ammoniummyristat mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei Temperaturen bis 90° (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 389). Durch Einw. von Bernsteinsäure-methylester-chlorid auf die Natriumverbindung des α-n-Nonyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther unter Kühlung und aufeinanderfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2206). — Tafeln (aus Petroläther). F: 87° (CL., RA.; RO., RO.).

Oxim $C_{14}H_{27}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 74° (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2206).

3. ***9-Oxo-tridecan-carbonsäure-(1), ι-Oxo-myristinsäure, ω-n-Valeryl-pelargonsäure*** $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus *β.λ*-Dioxy-palmitinsäure bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure, neben anderen Produkten (VOTOČEK, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 60; *C.* **1929** II, 579). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 69°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{14}H_{27}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus ι-Oxo-myristinsäure und Hydroxylaminhydrochlorid in Natriumcarbonat-Lösung bei Zimmertemperatur (VOTOČEK, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 61; *C.* **1929** II, 579). — Ölig. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200° n-Valeriansäure, Sebacinsäure, Butylamin und ϑ-Amino-pelargonsäure.

4. ***10-Oxo-tridecan-carbonsäure-(1), κ-Oxo-myristinsäure, ω-Butyryl-caprinsäure*** $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von κ-Oxy-myristinsäure mit Natriumdichromat in Eisessig (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 2; *C.* **1926** I, 135). — F: 66—67°.

Semicarbazon $C_{15}H_{29}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. F: 100° (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 2; *C.* **1926** I, 135).

5. ***12-Oxo-tridecan-carbonsäure-(1), μ-Oxo-myristinsäure, ω-Acetyl-laurinsäure*** $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$.

ω-Acetyl-laurinsäure-äthylester $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Brassylsäure-äthylester-chlorid und Methylzinkjodid in Essigester + Benzol + Xylol unter Eiskühlung; wurde nicht ganz rein erhalten (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **10**, 693). — Öl. Kp_1: 164—166°. — Liefert bei Einw. von Bromessigester in Benzol bei Gegenwart von Zink und aufeinanderfolgender Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosphortribromid in Benzol und mit siedender alkoholischer Kalilauge 2-Methyl-tridecen-(1)-dicarbonsäure-(1.13).

Semicarbazon $C_{17}H_{33}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106° (RUZICKA, STOLL, *Helv.* **10**, 693).

6. ***12-Oxo-tridecan-carbonsäure-(2), α-Methyl-ω-acetyl-undecylsäure*** $C_{14}H_{26}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Methyl-tridecan-diol-(1.12) mit Chromessigsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 126). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46,5—47,2°. Kp_3: 198—199°.

Methylester $C_{15}H_{28}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-ω-acetyl-undecylsäure und Methanol (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 126). — Kp_{11}: 181—183°. D^{15}: 0,936.

14. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{28}O_3$.

1. ***10-Oxo-tetradecan-carbonsäure-(1), κ-Oxo-pentadecylsäure, ω-n-Valeryl-caprinsäure*** $C_{15}H_{28}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$.

a) Präparat aus synthetischer 10-Oxy-tetradecan-carbonsäure-(1). *B.* Bei der Oxydation von 10-Oxy-tetradecan-carbonsäure-(1) mit Chromessigsäure bei 50—70° (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1754). — Krystalle (aus Essigester). F: 70—71°.

b) Präparat aus Convolvulinolsäure. *B.* Bei der Oxydation von Convolvulinolsäure (S. 247) mit Chromessigsäure (ASAHINA, AKASU, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 523, S. 4; *C.* **1926** I, 915; vgl. DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1750). — Krystallpulver. F: 59—60° (As., AK.), 63° (D., AD.). — Das ölige Oxim gibt beim Behandeln mit warmer konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgenden Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 170° Nonan-dicarbonsäure-(1.9) und 9-Amino-nonan-carbonsäure-(1) (As., AK.).

2. ***13-Oxo-tetradecan-carbonsäure-(1), ν-Oxo-pentadecylsäure, ω-Acetyl-tridecylsäure*** $C_{15}H_{28}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Penta-

decandiol-(1.14) mit Chromessigsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 129). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 78,4—79,4°.

Methylester $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Acetyl-tridecylsäure und Methanol in Gegenwart von wenig Schwefelsäure (CHUIT, Mitarb., *Helv.* **10**, 129). — Blättchen (aus Petroläther). F: 43,2—43,8°. Kp_{15}: 205—206°.

3. ***2-Oxo-tetradecan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-tridecylsäure, α-n-Undecyl-acetessigsäure*** $C_{15}H_{28}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-n-Undecyl-acetessigsäure-äthylester $C_{17}H_{32}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 252). *B.* Aus n-Undecyljodid und Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **127**, 179). — Kp_{17}: 185° (R., R., *Soc.* **127**, 179). — Die Natriumverbindung liefert bei Einw. auf Bernsteinsäure-methylester-chlorid in Äther und aufeinanderfolgender Hydrolyse des erhaltenen Esters mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge γ-Oxo-palmitinsäure (R., R., *Soc.* **127**, 180), mit Sebacinsäure-äthylester-chlorid bei gleicher Behandlung ι-Oxo-behensäure (R., R., *Soc.* **1926**, 2207).

4. ***5-Oxo-3.3.6-trimethyl-2-sek.-butyl-heptan-carbonsäure-(1) (?), γ.γ-Dimethyl-β-sek.-butyl-δ-isobutyryl-n-valeriansäure (?)*** $C_{15}H_{28}O_3 = (CH_3)_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$(?) (E I 252 als Oxocarbonsäure $C_{15}H_{28}O_3$ bezeichnet). Zur Konstitution vgl. RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **476**, 76. — *B.* Zur Bildung nach SEMMLER, LIAO (*B.* **50**, 1289) vgl. R., PFEIFFER, *Helv.* **9**, 845; R., VAN V., *A.* **476**, 106. — Kp_{12}: ca. 162° (R., PF.); $Kp_{0,3}$: 150—170° (R., VAN V.). — Liefert bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung β.β-Dimethyl-β′-sek.-butyl-adipinsäure (?) (E II **2**, 617) (S., L.; R., PF.) und eine Säure, deren Methylester unter 12 mm Druck bei 127—129° siedet (R., PF.).

15. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{30}O_3$.

1. ***3-Oxo-pentadecan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-palmitinsäure, δ-n-Undecyl-lävulinsäure*** $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{11}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation einer schwach ammoniakalischen Lösung von Ammoniumpalmitat mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd bei Temperaturen bis 90° (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 389). Durch Einw. von Bernsteinsäure-methylester-chlorid auf die Natriumverbindung des α-n-Undecyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther und nachfolgende Hydrolyse des erhaltenen Esters mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **127**, 180). — Plättchen (aus Petroläther). F: 91—92° (Ro., Ro.).

γ-Oximino-palmitinsäure, δ-n-Undecyl-lävulinsäure-oxim $C_{16}H_{31}O_3N = CH_3\cdot [CH_2]_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Petroläther). F: 54° (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **127**, 180). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. ***8-Oxo-pentadecan-carbonsäure-(1), θ-Oxo-palmitinsäure*** $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus Azelainsäure-methylester-chlorid und n-Heptylmagnesiumbromid in Äther (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1754). — Krystalle (aus Essigester). — F: 73,5—74,5°.

3. ***10-Oxo-pentadecan-carbonsäure-(1), κ-Oxo-palmitinsäure*** $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CO\cdot [CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von inakt. κ-Oxy-palmitinsäure-(1) (DAVIES, ADAMS, *Am. Soc.* **50**, 1753) oder rechtsdrehender κ-Oxy-palmitinsäure (Jalapinolsäure, S. 247) (ASAHINA, YAGI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 523. S. 6; *C.* **1926** I, 916; vgl. D., AD.) mit Chromessigsäure. — Krystalle (aus Essigester). F: 74—75° (D., AD.), 74,5° (As., Y.). — Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinoxyd in Essigester κ-Oxy-palmitinsäure (D., AD.). Bildet ein klebriges Oxim, das beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 170° Capronsäure, Nonan-dicarbonsäure-(1.9) und ω-Amino-caprinsäure liefert (As., Y.).

4. ***2-Oxo-pentadecan-carbonsäure-(3), α-Acetyl-myristinsäure, α-n-Dodecyl-acetessigsäure*** $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-n-Dodecyl-acetessigsäure-äthylester $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von Natriumacetessigester mit n-Dodecyljodid in Alkohol (CHANNON, CHIBNALL, *Biochem. J.* **23**, 173). — Öl. Kp_8: 184—187°. — Die Natriumverbindung liefert mit Palmitoylchlorid in Äther α-n-Dodecyl-α-palmitoyl-acetessigsäure-äthylester.

16. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. ***2-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), β-Oxo-stearinsäure, Palmitoylessigsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen des Äthylesters mit 2%iger alkoholischer Kalilauge auf 100° (ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 5; *C.* **1926** I, 2670). — F: 64—65°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Semicarbazon $C_{19}H_{37}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 295° bis 300° (ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 5; *C.* **1926** I, 2671).

Palmitoylessigsäure-äthylester $C_{20}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Palmitoyl-acetessigsäure-äthylester beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge verd. Natronlauge (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **63**, 671) oder mit 18 Tln. Wasser auf dem Wasserbad (HELFERICH, KÖSTER, *B.* **56**, 2090) oder beim Behandeln mit Ammoniak (ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 5; *C.* **1926** I, 2670). — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 37—38° (L., HA.; HE., K.)[1]. — Wird durch Natriumamalgam in 75%igem Alkohol zu β-Oxy-stearinsäure reduziert (L., HA.). Liefert beim Verseifen mit verd. Natronlauge Heptadecanon-(2) (HE., K.). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Gegenwart von wenig konzentrierter Salzsäure im Wasserstoffstrom 1-Phenyl-3-n-pentadecyl-pyrazolon-(5), mit freiem Phenylhydrazin entsteht außerdem Bis-[1-phenyl-3-n-pentadecyl-pyrazolon-(5)-yl-(4)](?) (Syst. Nr. 4138) (HE., K.; vgl. *B.* **58**, 2886). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (A., N.; HE., K.). — $Cu(C_{20}H_{37}O_3)_2$. Hellgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (HE., K.).

2. ***3-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), γ-Oxo-stearinsäure, δ-n-Tridecyl-lävulinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 724). *B.* Bei der Oxydation von γ-Oxy-stearinsäure mit Chromessigsäure (CLUTTERBUCK, *Soc.* **125**, 2330). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation einer wäßrigen, schwach ammoniakalischen Lösung von Ammoniumstearat mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd bei Temperaturen bis 90° (CL., RAPER, *Biochem. J.* **19**, 388). — F: 97° (CL., R.; CL.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 80° (Zers.) (CL., R.).

γ-Oximino-stearinsäure, δ-n-Tridecyl-lävulinsäure-oxim $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 724). Vgl. dazu CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 395.

3. ***5-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ε-Oxo-stearinsäure, Lactarinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ (E I 253). *B.* Durch Einw. von Adipinsäure-äthylester-chlorid auf die Natriumverbindung des α-n-Undecyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther anfangs in der Kälte, schließlich in der Siedehitze und aufeinanderfolgende Hydrolyse des erhaltenen Esters mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **127**, 179). — Blättchen (aus Petroläther + Alkohol). F: 86—87° (ZELLNER, *M.* **50**, 214), 87° (R., R.). — $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Krystallpulver (Z., *M.* **41**, 444; **50**, 214).

ε-Oximino-stearinsäure, Lactarinsäure-oxim $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ (E I 253). Mikroskopische Nadeln (aus Petroläther). F: 59—61° (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **127**, 179). — Gibt bei der Beckmannschen Umlagerung durch konz. Schwefelsäure bei 100° ein in Nadeln (aus Alkohol) krystallisierendes Amid vom Schmelzpunkt 104°.

4. ***6-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ζ-Oxo-stearinsäure, ε-Lauroyl-n-capronsäure*** („Ketotaririnsäure") $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$ (H 724; E I 253). Zur Oxydation mit Chromschwefelsäure vgl. SIMON, *C. r.* **180**, 1406.

5. ***8-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1). ϑ-Oxo-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 724; E I 253). *B.* Entsteht im Gemisch mit ι-Oxo-stearinsäure durch Hydratation von Stearolsäure mit konz. Schwefelsäure auch in Gegenwart von Hexan als Lösungsmittel (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2208). Durch Einw. von Azelainsäure-äthylester-chlorid auf die Natriumverbindung des α-n-Octyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther und aufeinanderfolgende Hydrolyse des entstandenen Esters mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge, neben wenig Methyl-n-nonyl-keton (R., R.). — Plättchen (aus Alkohol). F: 83° (R., R.). Sehr schwer löslich in Petroläther (R., R.). Thermische Analyse des binären Systems mit ι-Oxo-stearinsäure: R., R. — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser) (R., R.). — Das ölige Oxim gibt bei der Beckmannschen Umlagerung mit konz. Schwefelsäure ein Säure-

[1]) Bei länger aufbewahrten Präparaten fanden HELFERICH, KÖSTER Schmelzpunkte bis zu 41°. ASAHINA, NAKAYAMA geben den Schmelzpunkt mit 104—105° an.

amid vom Schmelzpunkt 79°, aus dem bei Spaltung mit rauchender Salzsäure bei 180° n-Nonylamin, Azelainsäure, Caprinsäure und ω-Amino-caprylsäure erhalten wird (BEHREND, *B.* **29**, [1896], 808; R., R.).

Eine mit vorstehender Säure wahrscheinlich identische Oxostearinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ entsteht bei 2 Monate langer Einw. von aus ranziger Butter gewonnenen Stäbchenbakterien auf Olivenöl in Gegenwart von Pepton (PIGULEWSKI, CHARIK, *Bio. Z.* **200**, 207; Ж. **60**, 1144). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 81—82°.

6. ***9-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ι-Oxo-stearinsäure, ω-Pelargonoyl-pelargonsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ (H 725; E I 253). *B.* Zur Bildung durch Hydratation von Stearolsäure mit Schwefelsäure nach BARUCH, *B.* **27**, 174 vgl. G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **127**, 178; **1926**, 2208; MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2267. In geringer Menge bei Einw. von Sebacinsäure-äthylester-chlorid auf die Natriumverbindung des n-Heptylmalonsäure-diäthylesters in Äther und nachfolgendem wochenlangen Kochen mit 1%iger Oxalsäure (R., R., *Soc.* **127**, 178). Durch Einw. von Sebacinsäure-äthylester-chlorid auf die Natriumverbindung des α-n-Heptyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther und aufeinanderfolgende Hydrolyse des entstandenen Esters mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge (R., R., *Soc.* **127**, 178). Aus dem Quecksilber(II)-salz der ι-Oxo-ϑ.ϑ-bis-acetoxymercuri-stearinsäure (S. 470) beim Behandeln mit konz. Salzsäure (M., B., B.). — F: 76° (M., B., B.), 82° (korr.) (R., R., *Soc.* **1926**, 2208). Thermische Analyse des binären Systems mit ϑ-Oxo-stearinsäure (Eutektikum bei 69,6° und 50 Gew.-% ι-Oxo-stearinsäure): R., R., *Soc.* **1926**, 2208. — Zur Oxydation mit Chromschwefelsäure vgl. SIMON, *C. r.* **180**, 1406. Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol ι-Oxy-stearinsäure (R., R., *Soc.* **127**, 179). — Das Oxim gibt bei der Beckmannschen Umlagerung mit konz. Schwefelsäure ein in Plättchen (aus Benzol + Petroläther) krystallisierendes Amid vom Schmelzpunkt 80° (R., R., *Soc.* **1926**, 2207).

Eine mit vorstehender Säure wahrscheinlich identische Oxostearinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ entsteht bei 4 Monate langer Einw. von aus ranziger Butter gewonnenen Stäbchenbakterien auf Olivenöl in Gegenwart von Pepton (PIGULEWSKI, CHARIK, *Bio. Z.* **200**, 208; Ж. **60**, 1144). — Krystalle. F: 71,5—72,5°. Löslich in Äther.

7. ***11-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), λ-Oxo-stearinsäure, ω-Önanthoyl-undecylsäure*** $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von λ-Oxy-stearinsäure mit Chromsäure in Eisessig (THOMS, DECKERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 24; *C.* **1921** I, 489). — Blättchen (aus Eisessig). F: 82°.

Semicarbazon $C_{19}H_{37}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2H$. Prismen. F: 125° (THOMS, DECKERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 25; *C.* **1921** I, 489).

Äthylester $C_{20}H_{38}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 38° (THOMS, DECKERT, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 24; *C.* **1921** I, 489).

8. ***x-Oxo-stearinsäure vom Schmelzpunkt 83—84°*** $C_{18}H_{34}O_3$. *B.* Durch Oxydation von x-Oxy-stearinsäure aus Hühnergalle (S. 251) mit Chromessigsäure (WINDAUS, VAN SCHOOR, *H.* **161**, 145). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 83—84°. — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Eisessig + konz. Salzsäure Stearinsäure. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Leichter löslich in Wasser.

Methylester $C_{19}H_{36}O_3$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 48° (WINDAUS, VAN SCHOOR, *H.* **161**, 146).

9. ***4-Oxo-heptadecan-carbonsäure-(2), β-Myristoyl-isobuttersäure, α-Methyl-δ-n-dodecyl-lävulinsäure, Lichesterylsäure*** (Lichestron, Lichestronsäure) $C_{18}H_{34}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 2; *C.* **1927** II, 265; ASANO, OHTA, *J. pharm. Soc. Japan* **51**, 36; *C.* **1931** II, 1867. — *B.* Beim Kochen von Lichesterinsäure (Formel I; Syst. Nr. 2619) mit schwacher wäßriger oder alkoholischer Kalilauge (SINNHOLD,

$CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH\cdot C(CO_2H){:}C\cdot CH_3$ (Ring: O———CO) I.

$CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot C{:}CH_2$ (Ring: O———CO) II.

$CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CH\cdot CH{:}C\cdot CH_3$ (Ring: O———CO) III.

Ar. **236** [1898], 515; ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 5; *C.* **1927** II, 265) oder mit Barytwasser (HESSE, *J. pr.* [2] **62** [1900], 352, 361; vgl. BÖHME, *Ar.* **241** [1903], 11). Beim Kochen von Protolichesterinsäure (Formel II; Syst. Nr. 2619) mit verd. Kalilauge oder Barytwasser (H., *J. pr.* [2] **68** [1903], 33; **92** [1915], 461; vgl. B.). Durch Einw. von Alkalilauge auf Lichesteryllacton (Formel III; Syst. Nr. 2460) (B.; ASAHINA, ASANO). — Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 83—84° (B.; ASAHINA, ASANO), 83,5°

bis 84° (S.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Methanol, Aceton, Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (S.). — Verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 200° unter 40 mm Druck (B.). Beständig gegen Brom und Permanganat (S.; ASAHINA, ASANO). Geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration zum kleinen Teil in Lichesteryllacton über (B.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 200—250° ein gelbliches, saures, phosphorhaltiges Öl (S.). Bei der Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat oder von Phenylisocyanat mit Rohr bei 100° entsteht ein gelbes, schwer krystallisierendes Öl, das durch siedende Kalilauge wieder in Lichesterylsäure zurückverwandelt wird (B.).

$Cu(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Amorpher hellblauer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, kaltem Wasser und Aceton, schwer in Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol und heißem Wasser (SINNHOLD, *Ar.* **236** [1898], 518). — $AgC_{18}H_{33}O_3$. Amorpher Niederschlag, der sich beim Trocknen auch im Dunkeln rötlich färbt. Schwer löslich in Petroläther, löslich in Aceton, Schwefelkohlenstoff, warmem Methanol, Alkohol und Chloroform, leicht in Äther und Benzol (S.). — Bariumsalz. Mikroskopische Blättchen (HESSE, *J. pr.* [2] **62** [1900], 354; vgl. BÖHME, *Ar.* **241** [1903], 11).

Das sirupöse Oxim liefert bei der Beckmannschen Umlagerung mit konz. Schwefelsäure α-Methyl-bernsteinsäure-α'-n-tridecylamin (ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 5; *C.* **1927** II, 265).

Lichesterylsäure-semicarbazon $C_{19}H_{37}O_3N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Nadeln. F: 126° (ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 539, S. 5; *C.* **1927** II, 265).

17. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{36}O_3$.

1. ***9-Oxo-octadecan-carbonsäure-(1), ι-Oxo-nonadecylsäure*** $C_{19}H_{36}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Sebacinsäure-äthylester-chlorid auf die Natriumverbindung des α-n-Octyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther und aufeinanderfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2207). — Plättchen (aus Methanol oder Äthylacetat). F: 86—87°. — Das Oxim gibt bei der Beckmannschen Umlagerung mit konz. Schwefelsäure ein aus Methanol in Plättchen krystallisierendes Säureamid vom Schmelzpunkt 83°.

2. ***2-Oxo-6.10.14-trimethyl-pentadecan-carbonsäure-(3), δ.θ.μ-Trimethyl-α-acetyl-myristinsäure, α-Hexahydrofarnesyl-acetessigsäure*** $C_{19}H_{36}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-Hexahydrofarnesyl-acetessigsäure-äthylester $C_{21}H_{40}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und Hexahydrofarnesylbromid in Natriumäthylat-Lösung (F. G. FISCHER, *A.* **464**, 89). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 192—195° (F.); Kp_3: 175—178° (HEILBRON, THOMPSON, *Soc.* **1929**, 890). D_4^{18}: 0,9014; n_D^{18}: 1,4484 (H., TH.). Liefert beim Verseifen mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge 2.6.10-Trimethyl-pentadecanon-(14) (H., TH.; F.).

18. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{42}O_3$.

1. ***9-Oxo-heneikosan-carbonsäure-(1), ι-Oxo-behensäure*** $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Sebacinsäure-äthylester-chlorid auf die Natriumverbindung des α-n-Undecyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther und aufeinanderfolgenden Behandlung des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Kalilauge, siedender verdünnter Schwefelsäure und siedender verdünnter Kalilauge (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2207). — Plättchen (aus Methanol oder Petroläther). F: 94°. — Das Oxim gibt bei der Beckmannschen Umlagerung mit konz. Schwefelsäure ein aus Methanol in Plättchen krystallisierendes Säureamid vom Schmelzpunkt 99°.

2. ***13-Oxo-heneikosan-carbonsäure-(1), ν-Oxo-behensäure*** $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$ (H 726; E I 254). *B.* Aus dem Quecksilber(II)-salz der ν-Oxo-μ.μ-bis-acetoxymercuri-behensäure (S. 470) beim Behandeln mit konz. Salzsäure (MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2266). — F: 84,5°.

Methylester $C_{23}H_{44}O_3 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 726). *B.* Beim Schütteln von ν-Oxo-μ.μ-bis-acetoxymercuri-behensäure-methylester mit kalter verdünnter Salzsäure (MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2266).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Oxoäthylencarbonsäure, Oxoacrylsäure, Ketencarbonsäure $C_3H_2O_3$ = CO:CH·CO_2H.

Ketenmonothiocarbonsäure (?) $C_3H_2O_2S$ = CO:CH·CO·SH (?). *B.* Neben anderen Produkten aus der Verbindung $C_6H_4O_4S_2$ (?) (E II 1, 857) bei der Destillation im Hochvakuum bei ca. 200° in Gegenwart von P_2O_5 (DIELS, BECKMANN, TÖNNIES, *A.* **439**, 95). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol) von stechendem, zu Tränen reizenden Geruch. F: 60°. — Verwandelt sich schon bei kurzem Aufbewahren in eine gelbliche, nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit. Reagiert sofort mit Wasser und Alkoholen unter starker Erwärmung und Bildung farbloser Lösungen; beim Aufbewahren der wäßr. Lösung im Vakuum über Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Malonsäure. Die Lösung in Benzol liefert mit Dimethylanilin ein schweres rotes Öl.

2. 3-Oxo-propen-(1)-carbonsäure-(1), γ-Oxo-crotonsäure, β-Formyl-acrylsäure, Maleinaldehydsäure bzw. **5-Oxy-2-oxo-2.5-dihydro-furan, γ-Oxy-$\Delta^{\alpha.\beta}$-crotonlacton** $C_4H_4O_3$ = OHC·CH:CH·CO_2H bzw. HO·HC·O·CO mit HC═CH (H 727; E I 254). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, WISSEBACH, *B.* **56**, 734. — *B.* Bei der unvollständigen Oxydation von Furfurol mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Vanadium(V)-oxyd in heißem Wasser (MILAS, *Am. Soc.* **49**, 2009). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 55° (v. AU., W.). $Kp_{1,5-2}$: 108—110° (v. AU., W.). $D_4^{20,2}$: 1,2622; $n_\alpha^{20,2}$: 1,4535; $n_D^{20,2}$: 1,4563; $n_\beta^{20,2}$: 1,4646 (v. AU., W.). — Zersetzt sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure (v. AU., W.). Gibt beim Erwärmen mit Phloroglucin in verd. Alkohol eine orangerote Färbung (M.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 157,5—158° (Zers.) (M.), das 4-Nitro-phenylhydrazon bei 221° (v. AU., W.).

Dibrommaleinaldehydsäure, Mucobromsäure $C_4H_2O_3Br_2$ = OHC·CBr:CBr·CO_2H (H 728; E I 254).

H 728, Z. 5 v. u. statt „559" lies „553".

3. Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_3$.

1. ***3-Oxo-buten-(1)-carbonsäure-(1), γ-Oxo-Δ^α-pentensäure, β-Acetyl-acrylsäure*** $C_5H_6O_3$ = CH_3·CO·CH:CH·CO_2H (H 731; E I 254). *B.* Bei der Oxydation von 3-Amino-1-methyl-bicyclo-[0.1.2]-penten-(2)-tricarbonsäure-(2.4.5)-trimethylester (stabile Form) (Syst. Nr. 1368a) mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat bei Zimmertemperatur (GOSS, INGOLD, *Soc.* **1928**, 1276). — F: 125—126°. — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 216° (RINKES, *R.* **48**, 1096).

β-Acetyl-acrylsäure-semicarbazon $C_6H_9O_3N_3$ = H_2N·CO·NH·N:C(CH_3)·CH:CH·CO_2H. Nadeln (aus Wasser). F: 218° (Zers.) (RINKES, *R.* **48**, 1096).

β-Acetyl-acrylsäure-methylester $C_6H_8O_3$ = CH_3·CO·CH:CH·CO_2·CH_3 (E I 255). *B.* Bei der Ozonspaltung des α'-Methylesters der hochschmelzenden β-Methyl-muconsäure (E II **2**, 676) in Äthylacetat, neben β-Methyl-β-formyl-acrylsäure (RINKES, *R.* **48**, 1095). — Liefert beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in der Hauptsache das Hydrazid, beim Aufbewahren mit Hydrazinhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei mäßig erhöhter Temperatur erhält man 3-Methyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(5)-methylester (v. AUWERS, CAUER, *A.* **470**, 299).

β-Acetyl-acrylsäure-methylester-carbäthoxyhydrazon $C_9H_{14}O_4N_2$ = CH_3·C(:N·NH·CO_2·C_2H_5)·CH:CH·CO_2·CH_3. *B.* Beim Erwärmen von β-Acetyl-acrylsäure-methylester mit Hydrazincarbonsäureäthylester in verd. Alkohol auf 40—50° (v. AUWERS, CAUER, *A.* **470**, 299). — Nadeln (aus Ligroin). F: 127—127,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

β-Acetyl-acrylsäure-äthylester $C_7H_{10}O_3$ = CH_3·CO·CH:CH·CO_2·C_2H_5 (H 731). $D_4^{18,1}$: 1,0387 (v. AUWERS, *J. pr.* [2] **105**, 382). $n_\alpha^{18,1}$: 1,4499; $n_{He}^{18,1}$: 1,4535; $n_\beta^{18,1}$: 1,4625; $n_\gamma^{18,1}$: 1,4708.

2. ***3-Oxo-2-methyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), β-Formyl-crotonsäure, β-Methyl-β-formyl-acrylsäure, „Mesaconaldehydsäure"*** $C_5H_6O_3$ = OHC·C(CH_3):CH·CO_2H bzw. desmotrope Form. *B.* Neben β-Acetyl-acrylsäure-methylester bei der Ozonspaltung des α'-Methylesters der hochschmelzenden β-Methyl-muconsäure (E II **2**, 676) in Äthylacetat (RINKES, *R.* **48**, 1094, 1096). — Wurde nur in Form von Derivaten isoliert. — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 232° (Zers.).

β-Methyl-β-formyl-acrylsäure-semicarbazon $C_6H_9O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Wasser). F: 257° (Zers.) (Rinkes, R. 48, 1096). Sehr schwer löslich.

4. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$.

1. ***2-Oxo-hexen-(5)-carbonsäure-(3), α-Acetyl-Δ^γ-pentensäure, α-Allyl-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. Liefert mit Formaldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid 1-Dimethylamino-2-allyl-butanon-(3), mit Formaldehyd und Piperidin-hydrochlorid 1-Piperidino-2-allyl-butanon-(3) (Mannich, Curtaz, Ar. 1926, 746).

α-Allyl-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{14}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 738; E I 256). Kp_{26-33}: 118—121° (Philippi, M. 51, 278). Liefert mit Resorcin bei Einw. von konz. Schwefelsäure 7-Oxy-4-methyl-3-allyl-cumarin, bei Einw. von Chlorwasserstoff in Eisessig 7-Oxy-4-methyl-3-[β oder γ-chlor-propyl]-cumarin (Naik, Desai, Desai, J. indian chem. Soc. 6, 85; C. 1929 I, 2648). Die Reaktion in Gegenwart von konz. Schwefelsäure verläuft analog mit m-Kresol, α-Naphthol und Phloroglucin (N., D., D.). Beim Erwärmen mit Pyrogallol und Phosphoroxychlorid erhält man 7.8-Dioxy-4-methyl-3-allyl-cumarin (N., D., D.). Die Natriumverbindung liefert bei allmählicher Einw. von Palmitoylchlorid in Äther und folgendem Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge n-Pentadecyl-γ-butenyl-keton (Helferich, Köster, B. 56, 2091). Kondensiert sich mit Formaldehyd und Dimethylamin in Wasser unter Kühlung zu α-Dimethylaminomethyl-α-allyl-acetessigsäure-äthylester, mit Formaldehyd und Piperidin zu α-Piperidinomethyl-α-allyl-acetessigsäure-äthylester (Mannich, Gollasch, A. 453, 185).

2. ***4-Oxo-2-methyl-penten-(2)-carbonsäure-(3), β.β-Dimethyl-α-acetyl-acrylsäure, α-Isopropyliden-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_3 = (CH_3)_2C{:}C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Isopropyliden-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C{:}C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 738; E I 256). Kp_{18}: 103° (Jupp, Kon, Lockton, Soc. 1928, 1642). $D_4^{21,0}$: 0,9631. $n_D^{21,0}$: 1,4558. — Liefert bei Einw. von fein verteiltem Natrium in Benzol bei Gegenwart von Alkohol Trimethylacrylsäure-äthylester.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = (CH_3)_2C{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3){:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 247° (Jupp, Kon, Lockton, Soc. 1928, 1642).

5. 2-Oxo-hepten-(5)-carbonsäure-(3), α-Acetyl-Δ^γ-hexensäure, α-Crotyl-acetessigsäure $C_8H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α-Crotyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Crotylbromid auf Natriumacetessigester in Alkohol, neben α.α-Dicrotyl-acetessigsäure-äthylester (v. Braun, Gossel, B. 57, 377; Hibbert, Burt, Am. Soc. 50, 1414). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{46}: 135—139° (H., B.); Kp_{11}: 112—114° (v. B., G.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoholischer (H., B.) oder mit verdünnter wäßriger Kalilauge (v. B., G.) Crotylaceton.

6. 2-Oxo-3-methyl-hepten-(5)-carbonsäure-(3), α-Methyl-α-acetyl-Δ^γ-hexensäure, α-Crotyl-α-acetyl-propionsäure, α-Methyl-α-crotyl-acetessigsäure $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Methyl-α-crotyl-acetessigsäure-äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Crotylbromid auf Natrium-α-methyl-acetessigsäure-äthylester in Alkohol (v. Braun, Gossel, B. 57, 377). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 120—122°. — Gibt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge α-Methyl-α-crotyl-aceton.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. 5-Oxo-3-methyl-pentadien-(1.3)-carbonsäure-(1), γ-Methyl-δ-formyl-Δ^{α.γ}-pentadiensäure $C_7H_8O_3 = OHC\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$.

5-Oxo-3-methyl-pentadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-methylester, γ-Methyl-δ-formyl-Δ^{α.γ}-pentadiensäure-methylester, 2-Methyl-1-formyl-butadien-carbonsäure-(4)-methylester $C_8H_{10}O_3 = OHC\cdot CH{:}C(CH_3)\cdot CH{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution

vgl. RINKES, *R.* **48**, 1093. — *B.* Durch Ozonisierung von labilem Methylbixin in Chloroform-Lösung oder Essigester-Suspension und Zersetzung des Ozonids mit Wasser (RINKES, VAN HASSELT, *Chem. Weekb.* **13**, 438, 1226; *C.* **1916** II, 390; **1917** I, 208). — Krystalle (aus Petroläther). F: 85° (R., VAN H., *Chem. Weekb.* **13**, 442; *C.* **1916** II, 390). — Bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd entsteht der α'-Methylester der hochschmelzenden β-Methylmuconsäure (R., VAN H., *Chem. Weekb.* **14**, 893; *C.* **1917** II, 680; R., *R.* **48**, 1093).

Oxim $C_8H_{11}O_3N$ = HO·N:CH·CH:C(CH$_3$)·CH:CH·CO$_2$·CH$_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 106° (RINKES, VAN HASSELT, *Chem. Weekb.* **13**, 1228; *C.* **1917** I, 208).

Semicarbazon $C_9H_{13}O_3N_3$ = H$_2$N·CO·NH·N:CH·CH:C(CH$_3$)·CH:CH·CO$_2$·CH$_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 218° (RINKES, VAN HASSELT, *Chem. Weekb.* **14**, 893; *C.* **1917** II, 680).

2. 4-Acetyl-heptadien-(1.6)-carbonsäure-(4), α.α-Diallyl-acetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3$ = (CH$_2$:CH·CH$_2$)$_2$C(CO·CH$_3$)·CO$_2$H.

α.α-Diallyl-acetessigsäure-amid $C_{10}H_{15}O_2N$ = (CH$_2$:CH·CH$_2$)$_2$C(CO·CH$_3$)·CO·NH$_2$. *B.* Aus α-Allyl-acetessigsäure-amid und Allylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [4] **35**, 1024). — F: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — Wirkt schwach hypnotisch.

3. 5-Acetyl-nonadien-(2.7)-carbonsäure-(5), α.α-Dicrotyl-acetessigsäure $C_{12}H_{18}O_3$ = (CH$_3$·CH:CH·CH$_2$)$_2$C(CO·CH$_3$)·CO$_2$H.

α.α-Dicrotyl-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{22}O_3$ = (CH$_3$·CH:CH·CH$_2$)$_2$C(CO·CH$_3$)·CO$_2$·C$_2$H$_5$. *B.* Durch Einw. von Crotylbromid auf Natriumacetessigester in Alkohol, neben α-Crotyl-acetessigsäure-äthylester (v. BRAUN, GOSSEL, *B.* **57**, 377). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp$_{12}$: 135—137°.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

2-Oxo-6.10-dimethyl-undecatrien-(3.5.9)-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{20}O_3$ = (CH$_3$)$_2$C:CH·CH$_2$·CH$_2$·C(CH$_3$):CH·CH:C(CO·CH$_3$)·CO$_2$H.

Äthylester, „α-Citrylidenacetessigester" $C_{16}H_{24}O_3$ = (CH$_3$)$_2$C:CH·CH$_2$·CH$_2$·C(CH$_3$):CH·CH:C(CO·CH$_3$)·CO$_2$·C$_2$H$_5$ (H 742; E I 257). Zur Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, OELBERMANN, *J. pr.* [2] **102**, 317. — Dichten D_4^{20} und Molekularrefraktion verschiedener Präparate: K., OE., *J. pr.* [2] **102**, 329.

α-Isojonon $C_{13}H_{20}O$ (E I 257). Zur Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, OELBERMANN, *J. pr.* [2] **102**, 318. — Kp$_{14}$: 126—130°. D_4^{20}: 0,9556.

β-Citrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3$ (H 742; E I 258). Zur Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, OELBERMANN, *J. pr.* [2] **102**, 318. — Dichten D_4^{20} und Molekularrefraktion verschiedener Fraktionen: K., OE., *J. pr.* [2] **102**, 329. — Oxydiert sich an der Luft und am Licht zu einem klebrigen Harz.

Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{18}$ aus β-Citrylidenacetessigester (E I 258). Zur Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, OELBERMANN, *J. pr.* [2] **102**, 320. — Liefert bei der Oxydation mit Salpeter-Schwefelsäure Nadeln und Blättchen (aus verd. Methanol) unbekannter Zusammensetzung vom Schmelzpunkt 154°, die in Alkohol, Methanol und heißem Wasser leicht löslich, in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich sind.

β-Pseudojonon $C_{13}H_{20}O$ (E I 258). Zur Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, OELBERMANN, *J. pr.* [2] **102**, 322. — Kp$_{18}$: 118—119°. D_4^{20}: 0,9544.

β-Isojonon $C_{13}H_{20}O$ (E I 258). Zur Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, OELBERMANN, *J. pr.* [2] **102**, 324. — Kp$_{17,5}$: 116,5—117°. D_4^{20}: 0,9517. [TREWENDT]

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Dioxopropionsäure, Mesoxalaldehydsäure, Glyoxalcarbonsäure, Formylglyoxylsäure $C_3H_2O_4$ = OHC·CO·CO$_2$H (H 742; E I 259). *B.* Über die Bildung bei der elektrolytischen Oxydation von d-Weinsäure an verschiedenen Platin-, Blei-

oder Bleidioxyd-Anoden in schwefelsaurer Lösung vgl. SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 96, 150; *C.* **1922** III, 870. — Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung: FRIEDEMANN, *J. biol. Chem.* **73**, 332. Zerfällt beim Erhitzen in saurer Lösung in Kohlendioxyd und Glyoxal (FENTON, *Soc.* **87** [1905], 814; S., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 47). — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Naphthalin eine blauviolette, mit Pyrogallol eine blaue Färbung (S.); weitere Farbreaktionen: S. — Bestimmung als Osazon: S.

Dioximinopropionsäure, Glyoximcarbonsäure $C_3H_4O_4N_2$ = HO·N:CH·C(:N·OH)·CO_2H.

a) Labile Form, α-Glyoximcarbonsäure (H 742). *B.* Zur Bildung aus Dibrombrenztraubensäure durch Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in Natriumcarbonat-Lösung vgl. PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 251. — Geht in äther. Lösung beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in die stabile Glyoximcarbonsäure über. Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Natriumsalzes erhält man Dichlorglyoxim. Liefert bei der Einw. von Distickstofftetroxyd in Äther oder von 4 n-Salpetersäure Furoxancarbonsäure (Syst. Nr. 4585).

b) Stabile Form, β-Glyoximcarbonsäure (H 743). *B.* Aus der labilen Glyoximcarbonsäure beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 251). — F: 185° (Zers.). — Reagiert nicht mit Distickstofftetroxyd in Äther. Liefert beim Behandeln mit 4n-Salpetersäure in der Kälte Furoxancarbonsäure.

Dioximinopropionitril, Cyanglyoxim $C_3H_3O_2N_3$ = HO·N:CH·C(:N·OH)·CN. *B.* Aus Cyanglyoximcarbonsäure oder β-Epicyanilsäure (S. 501) beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (WIELAND, KITASATO, *A.* **475**, 72, 73). Beim Kochen von Chloramphiglyoxim (S. 393) mit Natriumcyanid in alkoh. Lösung (W., K.). — Krystalle (aus Wasser). F: 175° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton sowie in warmem Eisessig und Essigester. — Die wäßr. Lösung färbt Kongopapier blau und gibt mit Eisenchlorid eine gegen Salzsäure unbeständige Rotfärbung.

2. Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_4$.

1. ***1.2-Dioxo-propan-carbonsäure-(1), α.β-Dioxo-buttersäure, Methylglyoxalcarbonsäure, Acetylglyoxylsäure*** $C_4H_4O_4$ = CH_3·CO·CO·CO_2H.

β-Oxo-α-oximino-buttersäure-äthylester, α-Oximino-acetessigsäure-äthylester, Isonitrosoacetessigester $C_6H_9O_4N$ = CH_3·CO·C(:N·OH)·CO_2·C_2H_5 (H 744; E I 259). *B.* Bei der Einw. von Methylnitrit auf Acetessigester in Äther bei Gegenwart von Chlorwasserstoff (SLATER, *Soc.* **117**, 590). — Kondensiert sich mit Acetylaceton bei Gegenwart von Zinkstaub in Eisessig zu 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 3366) (H. FISCHER, BAUMANN, RIEDL, *A.* **475**, 238); reagiert analog mit Dipropionylmethan unter Bildung von 3-Methyl-5-äthyl-4-propionyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylester (F., WEISS, *B.* **57**, 604, 609; F., KLARER, *A.* **447**, 48, 52). Bei der Kondensation mit Äthoxalylessigsäure-methylanilid bei Gegenwart von Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht 4-Methylpyrrol-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(2.5)-methylanilid-(3) (KÜSTER, SCHLACK, *B.* **57**, 412).

Cu(OH)($C_6H_8O_4N$) + H_2O. Grüner Niederschlag. Wird im Exsiccator oder bei 85—90° wasserfrei; das wasserfreie Salz explodiert bei 100—110° und ist in Naphthalin, Benzol und Tetralin unlöslich (TAYLOR, EWBANK, *Soc.* **1926**, 2824). — H[Fe($C_6H_8O_4N$)$_3$]. Unbeständig (KÜSTER, *H.* **155**, 160, 171). Gibt mit Ammoniak in Chloroform ein blaues, leicht zersetzliches Ammoniumsalz. — Na_4[Fe($C_6H_8O_4N$)(CN)$_5$]. *B.* Beim Versetzen von Acetessigester mit bei 115° getrocknetem Nitroprussidnatrium und Natriummethylat in Methanol (KÜ., *H.* **155**, 172). Gelbes Pulver. Zerfließt an feuchter Luft zu einer roten Masse. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Zerfällt in verd. Essigsäure in Isonitrosoacetessigester und Na_3[Fe(CN)$_5$(H_2O)]. — H[Co($C_6H_8O_4N$)$_3$]. Rotes Pulver. Löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol (KÜ.). — NH_4[Co($C_6H_8O_4N$)$_3$]. Roter Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (KÜ.). — Über weitere Kobalt und Nickel enthaltende Komplexsalze vgl. T., E.

α.β-Dioximino-buttersäure-äthylester $C_6H_{10}O_4N_2$ = CH_3·C(:N·OH)·C(:N·OH)·CO_2·C_2H_5 (H 745). F: 140° (Zers.) (CERESOLE, KOECKERT, *B.* **17** [1884], 821), 142° (Zers.) (NUSSBERGER, *B.* **25** [1892], 2153; KÜSTER, *H.* **155**, 173). — Gibt mit Eisen(II)-salzen in Alkohol bei Gegenwart von wenig Ammoniak einen blauvioletten Niederschlag, mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung; mit Kupfersulfat entsteht ein olivgrüner, mit Kobaltnitrat ein schmutziggrüner Niederschlag (KÜ.). — Ni($C_6H_9O_4N_2$)$_2$. F: 201°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und verd. Essigsäure, löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen (KÜ.).

Acetyl-diazomethan-carbonsäure-äthylester, α-Diazo-acetessigsäure-äthylester, Diazoacetessigester $C_6H_8O_3N_2$ = CH_3·CO·C(:N⋮N)·CO_2·C_2H_5 (H **27**, 706; E I **3**, 260). Liefert beim Erwärmen mit Triphenylphosphin auf dem Wasserbad „Triphenylphosphinacetyl-glyoxylesterazin" (Syst. Nr. 2272) (STAUDINGER, LUSCHER, *Helv.* **5**, 82).

α.β-Dioximino-butyrhydroxamsäure $C_4H_7O_4N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei längerem Aufbewahren von α.β-Dioximino-buttersäure-äthylester mit Hydroxylamin in Methanol + Alkohol (DE PAOLINI, CASTIGLIONI, *G.* **59**, 726). Aus 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) (Syst. Nr. 4298) beim Behandeln mit Hydroxylamin in Methanol (DE P., C., *G.* **59**, 727). — Geht beim Aufbewahren in wäßr. Lösung in 4-Oximino-3-methyl-isoxazolon-(5) über. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. — Natriumsalz. Gelblich, amorph.

Tetraacetat $C_{12}H_{15}O_8N_3 = CH_3\cdot[C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)]_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf α.β-Dioximino-butyrhydroxamsäure (DE PAOLINI, CASTIGLIONI, *G.* **59**, 726). — Prismen (aus Alkohol). F: 153—154° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

2. ***1.3-Dioxo-propan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxo-buttersäure, Formylbrenztraubensäure*** $C_4H_4O_4 = OHC\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

β-Nitro-α.γ-dioximino-butyronitril bzw. **β-Isonitro-α.γ-dioximino-butyronitril** $C_4H_4O_4N_4 = HO\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$ bzw. $HO\cdot N:CH\cdot C(:NO\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$, **Pericyanilsäure**. Zur Konstitution vgl. WIELAND, KITASATO, *A.* **475**, 56. — *B.* Neben Metacyanilsäure (Syst. Nr. 4545) bei längerem Aufbewahren von α- oder β-Isocyanilsäure (Syst. Nr. 4562) mit konz. Ammoniak (W., *A.* **444**, 26; W., FRANK, K., *A.* **475**, 53; W., K., *A.* **475**, 63, 65). Entsteht auch aus α-Isocyanilsäure beim Aufbewahren mit Kalilauge (W.). — Blaßrosa oder gelbliche Schuppen mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 187° (unter Verpuffung) (W.; W., K.). Löslich in Wasser mit gelber Farbe (W.). — Färbt sich am Licht braun (W.). Lagert sich beim Kochen mit konz. Alkalilaugen in Erythrocyanilsäure (Syst. Nr. 3588), bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure in β-Epicyanilsäure (S. 501) um (W.). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 10° oder beim Kochen mit salzsaurem Anilin in Wasser erhält man α-Epicyanilsäure (S. 501) (W., K., *A.* **475**, 69). Gibt beim Kochen mit Thionylchlorid in Chloroform 4-Oxy-3-[oximino-cyan-methyl]-furazan $\begin{array}{c}HO\cdot C\text{——}C\cdot C(CN):N\cdot OH\\ N\cdot O\cdot N\end{array}$ (Syst. Nr. 4602); beim Erhitzen mit Thionylchlorid ohne Lösungsmittel entsteht vorwiegend [4-Cyan-furazyl-(3)]-isocyanat $\begin{array}{c}OC:N\cdot C\text{——}C\cdot CN\\ N\cdot O\cdot N\end{array}$ neben 4-Oxy-3-[oximino-cyan-methyl]-furazan (W., K., *A.* **475**, 67, 71; W., K., UTZINO, *A.* **478** [1930], 43, 48). Liefert, in Methanol suspendiert, beim Behandeln mit überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung Pericyanilsäure-trimethyläther (S. 498) (W., K., *A.* **475**, 65). Acetylierung führt zu Pericyanilsäure-triacetat (S. 498); reagiert analog mit Benzoylchlorid in Pyridin (W., K., *A.* **475**, 66). — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, die auf Zusatz von wenig Salzsäure wieder verschwindet (W.). — $NH_4C_4H_3O_4N_4$. Gelb (W.; W., K., *A.* **475**, 65). — Silbersalz. Orangegelb. Löslich in Ammoniak (W.). — Verbindung mit Pyridin $C_5H_5N + C_4H_4O_4N_4$. F: 179° (Zers.) (W., K., *A.* **475**, 65).

Das von WIELAND (*A.* **444**, 35) als β-Nitro-α.γ-dioximino-butyronitril angesehene β-Methazonsäureanhydrid (E II **1**, 684) ist von WIELAND, FRANK, KITASATO (*A.* **475**, 46) als Furoxandialdoxim vom Schmelzpunkt 119° (β-Isocyanilsäure) $\begin{array}{c}HO\cdot N:CH\cdot C\text{——}C\cdot CH:N\cdot OH\\ N\cdot O\cdot N:O\end{array}$ (Syst. Nr. 4562) erkannt worden.

3. ***2.3-Dioxo-propan-carbonsäure-(1), β.γ-Dioxo-buttersäure, Glyoxalessigsäure*** $C_4H_4O_4 = OHC\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

γ.γ-Diäthoxy-β-oxo-buttersäure-äthylester, γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{18}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 260). Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff α-Brom-γ.γ-diäthoxy-acetessigsäure-äthylester (RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 2998). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei 0° entsteht γ.γ-Diäthoxy-α-oximino-acetessigsäure-äthylester (R., J.). Gibt beim Aufbewahren mit 1 Mol Benzamidin in neutraler wäßriger Lösung N-[γ.γ-Diäthoxy-β-oxo-butyryl]-benzamidin(?), in alkal. Lösung 6-Oxy-4-diäthoxymethyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3593) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{22}H_{26}O_3N_4$ (s. bei Benzamidin, Syst. Nr. 927) (JOHNSON, MIKESKA, *Am. Soc.* **42**, 2352).

α-Brom-β.γ-dioxo-buttersäure-äthylester, Glyoxylylbromessigsäure-äthylester $C_6H_7O_4Br = OHC\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf α-Brom-γ.γ-diäthoxy-acetessigsäure-äthylester (RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 2999). — Krystalle. F: 119°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Äther und Alkohol, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser.

α-Brom-γ.γ-diäthoxy-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{17}O_5Br = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäure-äthylester

in Schwefelkohlenstoff (RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 2998). — Wurde nicht rein erhalten. Siedet im Hochvakuum bei ca. 60°

3. Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. ***1.3-Dioxo-butan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxo-n-valeriansäure, Acetylbrenztraubensäure*** bzw. ***1-Oxy-3-oxo-buten-(1)-carbonsäure-(1), α-Oxy-β-acetyl-acrylsäure*** $C_5H_6O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$, ***Acetonoxalsäure,*** Oxalaceton (H 747; E I 261). Versuche zur Bestimmung des Enolgehalts: HIEBER, *B.* **54**, 912; vgl. indessen DIECKMANN, *B.* **54**, 2251. — F: 98° (KÜSTER, SCHLACK, *B.* **57**, 411). — Kondensiert sich mit Thiosalicylsäure bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 30—35° zu [3-Oxy-thionaphthenyl-(2)]-glyoxylsäure (Syst. Nr. 2624) (HART, SMILES, *Soc.* **125**, 879). Liefert beim Behandeln mit Methylanilin in Äther α-Oxy-β-acetyl-acrylsäure-methylanilid (Syst. Nr. 1653), in Alkohol + Benzol α-Methylanilino-β-acetyl-acrylsäure (K., ERFLE, *B.* **59**, 1016).

E I 261, Z. 17—18 v. o. statt „{Liefert ... mit Benzaldehyd ... B. **45**, *3237).“ lies „Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von wenig Piperidin 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-acetyl-tetrahydrofuran* (MUMM, BERGELL, *B.* **45**, *3046; vgl.* M., *B.* **45**, *3236*).“

Acetylbrenztraubensäure-methylester, Acetonoxalsäure-methylester $C_6H_8O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 747). *B.* Beim Eintropfen eines Gemisches aus Aceton, Dimethyloxalat und wenig Äther in kalte Natriummethylat-Lösung (MUMM, GOTTSCHALDT, *B.* **55**, 2069).

Acetylbrenztraubensäure-äthylester, Acetonoxalsäure-äthylester, Acetonoxalester $C_7H_{10}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 747; E I 261). *B.* Über Bildung aus Aceton und Diäthyloxalat unter Verwendung von Lithiumäthylat an Stelle von Natriumäthylat vgl. ROJAHN, SCHULTEN, *B.* **59**, 500. — Kp_{740}: 213—215° (KÜSTER, SCHLACK, *B.* **57**, 410).

Gibt beim Behandeln mit 1 Mol Sulfurylchlorid in Benzol bei 0° β-Chlor-acetonoxalsäure-äthylester; bei der Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid erhält man β.δ-Dichlor-acetonoxalsäure-äthylester (FAVREL, CHRZ, *Bl.* [4] **41**, 1605, 1606). Bei der Einw. von Nitroprussidnatrium und Natriummethylat in Methanol bei 0° entsteht ein Salz $Na_4(FeC_{12}H_8O_5N_6)$, das sich vermutlich vom Isonitrosoacetonoxalester ableitet und sich mit Eisen(II)-chlorid in verd. Alkohol zu dem entsprechenden Eisen(II)-salz umsetzt (KÜSTER, *H.* **155**, 180). Liefert mit l-Menthol beim Erhitzen auf 155—165° bei gewöhnlichem Druck oder beim Erhitzen in Gegenwart von wenig Natrium auf 90° bei 10—30 mm Druck Acetylbrenztraubensäure-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2053). Acetonoxalester kondensiert sich mit Cyanacetamid bei Gegenwart von Diäthylamin in warmem Alkohol zu 6-Oxy-2-methyl-5-cyan-pyridin-carbonsäure-(4)-äthylester; dieselbe Verbindung erhält man auch aus dem Ammoniumsalz des Esters und Cyanacetamid in wäßr. Lösung (BARDHAN, *Soc.* **1929**, 2227). Liefert bei längerem Aufbewahren mit 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Kalilauge 3-Acetyl-chinolin-carbonsäure-(2)-äthylester (KOLLER, RUPPERSBERG, STRANG, *M.* **52**, 62; vgl. Ko., RU., *M.* **58** [1931], 238). Gibt mit Aminoaceton in stark alkalischer Lösung 4-Methyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2), im sauren Medium (p_H: ca. 6) 2-Methyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (H. FISCHER, STURM, FRIEDRICH, *A.* **461**, 245, 257; FI., BEYER, ZAUCKER, *A.* **486** [1931], 55, 58, 60; vgl. PILOTY, BLÖMER, *B.* **45** [1912], 3752). Beim Behandeln von Natriumacetonoxalester mit Methylhydrazin und verd. Natronlauge unter Kühlung erhält man die Äthylester der 1.3-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(5) und der 1.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (v. AUWERS, HOLLMANN, *B.* **59**, 1300; vgl. a. ROJAHN, *B.* **59**, 608). Die Natriumverbindung liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-n-valeriansäure-äthylester (Syst. Nr. 2050) (FAVREL, CHRZ, *Bl.* [4] **37**, 1238).

$TlC_7H_9O_4$. Gelbe Krystalle. Gibt in Benzol-Lösung mit Schwefelkohlenstoff eine rote Färbung (FEIGL, BÄCKER, *M.* **49**, 410). — $Fe(C_7H_9O_4)_2$. Blauviolettes Pulver. F: 158° (KÜSTER, *H.* **155**, 180). Löslich in Alkohol und Pyridin mit blauvioletter, in Chloroform unter Zersetzung mit gelbbrauner Farbe. — $Fe(C_7H_9O_4)_3$. Granatrote Blättchen (aus Chloroform). Löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Alkohol und Pyridin, unlöslich in Wasser und Petroläther (KÜ., SCHLACK, *B.* **57**, 410). Ziemlich beständig gegen Säuren. Scheidet bei Einw. von Alkalien, Ammoniak oder Hydrazin sofort Eisen(III)-hydroxyd ab. Wird in alkoh. Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

Acetylchlorbrenztraubensäure-äthylester, β-Chlor-acetonoxalsäure-äthylester $C_7H_9O_4Cl$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Acetonoxalsäure-äthylester mit 1 Mol Sulfurylchlorid in Benzol bei 0° (FAVREL, CHRZ, *Bl.* [4] **41**, 1605). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{25}: 115—118°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit diazotiertem Anilin in essigsaurer Lösung bei 0° α-Chlor-α-phenylhydrazono-aceton (Syst. Nr. 2048). — Gibt

mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Mit Kupferacetat entsteht ein grüner krystallinischer Niederschlag.

Chloracetyl-chlorbrenztraubensäure-äthylester, *β.δ*-**Dichlor-acetonoxalsäure-äthylester** $C_7H_8O_4Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetonoxalsäure-äthylester beim Behandeln mit 2 Mol Sulfurylchlorid in Benzol bei 0° (FAVREL, CHRZ, *Bl.* [4] **41**, 1606). — Hellgelbe Flüssigkeit von penetrantem Geruch. Kp_{25}: 128—129°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. Mit Kupferacetat entsteht ein grüner krystallinischer Niederschlag.

2. ***3.4-Dioxo-butan-carbonsäure-(1), γ.δ-Dioxo-n-valeriansäure, β-Glyoxylyl-propionsäure***, Glyoxalpropionsäure $C_5H_6O_4 = OHC \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 749). *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erwärmen von Diäthoxyacetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit Barytwasser, 2n-Natronlauge oder 10%iger Schwefelsäure (RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 3000).

3. ***1.3-Dioxo-butan-carbonsäure-(2), α-Formyl-acetessigsäure, Acetylmalonaldehydsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

3-Oxo-1-imino-butan-carbonsäure-(2)-äthylester, *α*-**Iminomethyl-acetessigsäure-äthylester** bzw. **3-Oxo-1-amino-buten-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester**, *α*-**Aminomethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 750). Zur Konstitution vgl. WIELAND, DORRER, *B.* **58**, 819; v. AUWERS, SUSEMIHL, *B.* **63** [1930], 1082. *B.* Beim Behandeln von Acetessigester mit wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol unter Kühlung (W., D.). — Krystalle (aus Essigester oder Benzol + Petroläther). F: 50—52°; Kp_{10}: 155° (W., D.). — Läßt sich nicht diazotieren (W., D.). — Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion (W., D.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 106° (Zers.) (W., D.). — $Cu(C_7H_{10}O_3N)_2$. F: 197° (Zers.) (W., D.).

γ-**Chlor**-*α*-**formyl-acetessigsäure-äthylester** bzw. *γ*-**Chlor**-*α*-**oxymethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_9O_4Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_2Cl \cdot CO \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von *γ*-Chlor-*α*-äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester mit Wasser oder am zweckmäßigsten mit wäßrig-alkoholischer Kupferacetat-Lösung, wobei das Kupfersalz erhalten wird (BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1898). — Prismen. F: 18—19°. Kp_{13}: 131°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Soda-Lösung. — Zersetzt sich beim Aufbewahren in Soda-Lösung sowie in wäßrigem und alkoholischem Ammoniak. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung. — $Cu(C_7H_8O_4Cl)_2$. Kornblumenblaue Täfelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 156°. Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol.

γ-**Chlor**-*α*-**iminomethyl-acetessigsäure-äthylester** bzw. *γ*-**Chlor**-*α*-**aminomethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_{10}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot CH(CH:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_2Cl \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von *γ*-Chlor-*α*-oxymethylen-acetessigsäure-äthylester mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbad und Eintropfen der äther. Lösung des entstandenen *γ*-Chlor-*α*-chlormethylen-acetessigsäure-äthylesters in eiskaltes wäßriges Ammoniak (BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1898). — Nadeln (aus Benzol). F: 106°. Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei der Einw. von alkoh. Kalilauge, Ammoniak oder Natriumhydrosulfid-Lösung.

γ-**Brom**-*α*-**formyl-acetessigsäure-äthylester** bzw. *γ*-**Brom**-*α*-**oxymethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_9O_4Br = CH_2Br \cdot CO \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_2Br \cdot CO \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *γ*-Brom-*α*-äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester analog dem *γ*-Chlor-*α*-oxymethylen-acetessigsäure-äthylester (s. o.) (BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1899). — Öl. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren mit Soda-Lösung. Gibt mit wäßr. Ammoniak zunächst das Ammoniumsalz; bei längerer Einw. von Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_6N_2$ (s. u.). — $Cu(C_7H_8O_4Br)_2$. Kornblumenblaue Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{14}O_6N_2$. *B.* Bei eintägigem Aufbewahren von *γ*-Brom-*α*-oxymethylen-acetessigsäure-äthylester mit wäßr. Ammoniak (BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1900). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 208—209° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser; unlöslich in kalten Alkalilaugen und Säuren. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung.

γ-**Brom**-*α*-**iminomethyl-acetessigsäure-äthylester** bzw. *γ*-**Brom**-*α*-**aminomethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_{10}O_3NBr = CH_2Br \cdot CO \cdot CH(CH:NH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_2Br \cdot CO \cdot C(:CH \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *γ*-Brom-*α*-oxymethylen-acetessigsäure-äthylester analog dem *γ*-Chlor-*α*-aminomethylen-acetessigsäure-äthylester (s. o.) (BENARY,

Ebert, *B.* **56**, 1900). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser. — Zersetzt sich bei der Einw. von alkoh. Kalilauge oder Natriumhydrosulfid-Lösung.

4. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_4$.

1. ***1.3-Dioxo-pentan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxo-n-capronsäure, Propionylbrenztraubensäure***, Methyläthylketon-oxalsäure $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (H 750; E I 263). Die krystallisierte Säure erweist sich auf Grund der Bromtitration als Enol (Dieckmann, *B.* **53**, 1781).

Äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 750; E I 263). Der flüssige Ester und seine ca. 1%ige Lösung in absol. Alkohol enthalten ca. 80—90% Enol (durch Bromtitration bestimmt) (Dieckmann, *B.* **53**, 1781). — *B.* Zur Bildung aus Methyläthylketon und Oxalsäurediäthylester nach Diels, Sielisch, Müller (*B.* **39** [1906], 1333) vgl. Mumm, Böhme, *B.* **54**, 729. — Kp: 163—165° (Küster, *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 19; *C.* **1925** I, 2080); Kp_{11}: 128—129° (D.); $Kp_{0,6-1}$: 80—84° (M., B.). — Liefert mit Nitroprussidnatrium und Natriummethylat in Methanol ein Salz $Na_4(Fe(C_{13}H_{10}O_5N_8)$, das sich vermutlich vom Isonitroso-propionylbrenztraubensäure-äthylester ableitet und sich in wäßr. Lösung mit Eisen(II)-chlorid zu dem entsprechenden Eisen(II)-salz, mit Mohrschem Salz zu dem entsprechenden Eisen(II)-ammonium-salz umsetzt (K., *H.* **155**, 181). — $Cu(C_8H_{11}O_4)_2$. Grüne Prismen (aus Alkohol). F: 126° (K., *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 19). Löslich in Chloroform. — $Fe(C_8H_{11}O_4)_2$. Blauviolette Schuppen. Löslich in Pyridin und Alkohol mit violetter Farbe (K., *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 19). — Eisen(III)-salz. Amorph. Löslich in Chloroform und Äther mit dunkelroter Farbe (K., *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 19).

2. ***2.4-Dioxo-pentan-carbonsäure-(1), β.δ-Dioxo-n-capronsäure, Acetylaceton-ω-carbonsäure, Triacetsäure*** $C_6H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Äthylester $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 751). *B.* Neben 2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-(3) beim Erwärmen von 2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid (Syst. Nr. 2503) mit Alkohol auf 70° (Malachowski, *Roczniki Chem.* **6**, 30, 38; *C.* **1926** II, 2908). — $Cu(C_8H_{11}O_4)_2$. F: 182—183°.

3. ***1.5-Dioxo-pentan-carbonsäure-(3), β.β'-Diformyl-isobuttersäure, Glutardialdehyd-β-carbonsäure*** $C_6H_8O_4 = (OHC\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(3.3) mit Wasser im Rohr auf 180° (Perkin, Pink, *Soc.* **127**, 194). — Sirup. — Das Bis-[4-nitro-phenylhydrazon] schmilzt bei ca. 198° (Zers.).

4. ***2.4-Dioxo-pentan-carbonsäure-(3), Diacetylessigsäure, Diacetessigsäure, Acetylaceton-ms-carbonsäure*** $C_6H_8O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Diacetylessigsäure-äthylester, Diacetessigester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 751; E I 263). *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-(3) auf 100—110° (Malachowski, *Roczniki Chem.* **6**, 25; *C.* **1926** II, 2906).

5-Chlor-4-oxo-2-imino-pentan-carbonsäure-(3)-äthylester, β-Imino-α-chloracetyl-buttersäure-äthylester bzw. **5-Chlor-4-oxo-2-amino-penten-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester, β-Amino-α-chloracetyl-crotonsäure-äthylester** $C_8H_{12}O_3NCl = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ bzw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (H 753; E I 263). Kondensiert sich mit α-[α-Imino-äthyl]-tetronsäure in Gegenwart von 13%iger alkoholischer Kalilauge zu der Verbindung

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{———}CO\quad H_2C\cdot O\cdot CO \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot C\text{═══}C\text{——}CH\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}$$

(Syst. Nr. 4330) (Küster, Maag, *B.* **56**, 61).

5-Chlor-4-oxo-2-imino-3-cyan-pentan, β-Imino-α-chloracetyl-butyronitril bzw. **5-Chlor-4-oxo-2-amino-3-cyan-penten-(2), β-Amino-α-chloracetyl-crotonsäure-nitril** $C_6H_7ON_2Cl = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ bzw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO\cdot CH_2Cl$, **„Chloracetyl-diacetonitril"**. *B.* Bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf Diacetonitril in Pyridin + Äther unter Kühlung (Benary, Lau, *B.* **56**, 593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (B., L.). Leicht löslich in Essigester, Methanol und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser (B., L.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Kaliumhydrosulfid unter Kühlung Thiobisacetyldiacetonitril (S. 520) (B., L.). Liefert beim Aufbewahren mit überschüssigem methylalkoholischem Ammoniak unter Luftausschluß 4-Oxy-2-methyl-3-cyan-pyrrol (B., Schwoch, *B.* **57**, 333). Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad erhält man 4-Oxo-2-phenylimino-5-anilino-

3-cyan-pentan (Syst. Nr. 1663) (B., SCH.). Bei der Kondensation mit Phenylhydrazin in Eisessig + Alkohol in der Siedehitze entsteht 1-Phenyl-3-methyl-5-chlormethyl-4-cyan-pyrazol (Syst. Nr. 3643) (B., SCH.).

5-Brom-4-oxo-2-imino-3-cyan-pentan, **β-Imino-α-bromacetyl-butyronitril** bzw. **5-Brom-4-oxo-2-amino-3-cyan-penten-(2)**, **β-Amino-α-bromacetyl-crotonsäure-nitril** $C_6H_7ON_2Br = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_2Br$ bzw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO\cdot CH_2Br$, „**Bromacetyl-diacetonitril**". *B.* Aus Bromacetylbromid und Diacetonitril in Pyridin + Äther in der Kälte (BENARY, LAU, *B.* **56**, 594). — Platten (aus Benzol). F: 146—148°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, Essigester, Benzol und Petroläther, kaum löslich in Wasser.

5. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***2.5-Dioxo-hexan-carbonsäure-(3)***, ***α.β-Diacetyl-propionsäure***, ***α-Acetonyl-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Äthylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 754). Das bei der Einw. von Semicarbazid entstehende Produkt ist nicht als 3.6-Dimethyl-2.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(2.4)-äthylester-(4)-amid-(2) (H **25**, 123), sondern als 1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (E I **22**, 497) aufzufassen (KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] **33**, 59).

2. ***2.4-Dioxo-3-methyl-pentan-carbonsäure-(3)***, ***α.α-Diacetyl-propionsäure***, ***α-Methyl-α-acetyl-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{12}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Ist vielleicht als O-Acetylderivat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ zu formulieren (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3336). — *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Methyl-acetessigsäure-methylesters und Acetylchlorid in Äther (D., W., *B.* **55**, 3345). — Kp_{13}: 108°. — Liefert bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung α-Methyl-acetessigsäure-methylester zurück.

6. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. ***3.6-Dioxo-heptan-carbonsäure-(1)***, ***γ.ζ-Dioxo-caprylsäure***, ***δ-Acetonyl-lävulinsäure*** $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 755). *B.* Bei der katalytischen Reduktion von γ.ζ-Dioxo-Δ^{α}-octensäure (FUJITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 493, S. 17; *C.* **1923** III, 774). — F: 76°.

2. ***1.3-Dioxo-5-methyl-hexan-carbonsäure-(1)***, ***Isovalerylbrenztraubensäure*** bzw. ***1-Oxy-3-oxo-5-methyl-hexen-(1)-carbonsäure-(1)***, ***α-Oxy-β-isovaleryl-acrylsäure*** $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bzw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$, Methylisobutylketon-oxalsäure.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylisobutylketon, Oxalsäurediäthylester und Natrium in Äther unter Eiskühlung (BORSCHE, THIELE, *B.* **56**, 2134). Bei der Hydrierung von α-Mesityloxydoxalsäureäthylester in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidem Palladium (B., TH., *B.* **56**, 2133). — Öl. Kp_{20}: 130—133°. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotbraune Färbung. — $Cu(C_{10}H_{15}O_4)_2$. Grüne Nadeln (aus Benzol). F: 151—152°.

3. ***2.5-Dioxo-4-methyl-hexan-carbonsäure-(3)***, ***α.β-Diacetyl-buttersäure***, ***β-Methyl-α-acetyl-lävulinsäure*** $C_8H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 757; E I 265). *B.* Zur Bildung aus Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton und Natriumacetessigester nach WILLSTÄTTER, CLARKE (*B.* **47** [1914], 307) vgl. YOUTZ, PERKINS, *Am. Soc.* **51**, 3514. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Kaliumcarbonat-Lösung α-Methyl-α-acetonyl-aceton (Y., P.). Die bei der Einw. von Hydrazin erhaltene Verbindung ist nicht als 3.5.6-Trimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester (E I **25**, 536), sondern als 1-Amino-2.4.5-trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (E I **22**, 498) aufzufassen (KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] **33**, 58; **39**, 1224). Gibt beim Behandeln mit überschüssiger 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung 1.2.4.5-Tetramethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (K., R., *Bl.* [4] **33**, 1108).

7. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_4$.

1. ***1.2-Dioxo-octan-carbonsäure-(1)***, ***α.β-Dioxo-pelargonsäure***, ***Önanthoylglyoxylsäure*** $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von α.β-Dioxy-pelargonsäure mit Salpetersäure (KROHS, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 338; *C.* **1923** I, 819). — Nadeln. F: 95—96°.

Disemicarbazon $C_{11}H_{20}O_4N_6$ = $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. F: 160° (KROHS, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **32**, 338; *C.* **1923** I, 819).

2. ***β.δ-Diacetyl-n-valeriansäure*** $C_9H_{14}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 265). Behandelt man die Säure mit methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck, so erhält man ein Gemisch von nicht isoliertem β.δ-Diacetyl-n-valeriansäure-methylester und „Anhydro-diacetylvaleriansäuremethylester" (E I 10, 302) (HARRIES, ADAM, *B.* **49** [1916], 1034).

3. ***4.6-Dioxo-3-äthyl-hexan-carbonsäure-(3), α.α-Diäthyl-γ-formyl-acetessigsäure*** bzw. ***6-Oxy-4-oxo-3-äthyl-hexen-(5)-carbonsäure-(3), α.α-Diäthyl-γ-oxymethylen-acetessigsäure*** $C_9H_{14}O_4$ = $OHC\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$ bzw. $HO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_4$ = $OHC\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von α.α-Diäthyl-acetessigsäure-äthylester mit Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Natrium in Äther (BENARY, MEYER, CHARISIUS, *B.* **59**, 110). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Kp_{13}: 121°. — Kupfersalz. Blaugrün. F: 76°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

8. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. ***2.4-Dioxo-nonan-carbonsäure-(3), α-n-Caproyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 760). Liefert bei der Einw. von Ammoniak in kalter ätherischer Lösung n-Caproylessigsäure-äthylester (SPÄTH, PIKL, *B.* **62**, 2250).

2. ***1.5-Dioxo-2-isopropyl-hexan-carbonsäure-(1), Isopropyl-[γ-oxo-butyl]-brenztraubensäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Buccocampher mit Permanganat in verd. Kalilauge, anfangs bei 0—5°, zuletzt bei 30° (ASAHINA, KUWADA, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, 4; *C.* **1923** I, 1391). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135°. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck oder besser beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in 2-Isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1) über. Gibt mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin das Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon der 2-Isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1).

9. Derivate der 8.9 (und 9.10)-Dioxo-decan-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{18}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ und $OHC\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$.

8-Oxo-9.9-bis-acetoxymercuri-decan-carbonsäure-(1) und 9-Oxo-10.10-bis-acetoxymercuri-decan-carbonsäure-(1), Diacetoxymercuriketoundecylsäure $C_{15}H_{24}O_7Hg_2$, Gemisch von $CH_3\cdot C(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ und $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_2CH\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Die Quecksilber(II)-salze entstehen beim Behandeln von Undecin-(2)-säure-(11) mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig bei 70—100° (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2261). — $Hg(C_{15}H_{23}O_7Hg_2)_2$. Nadeln. Gibt beim Behandeln mit Salzsäure ι-Oxo-undecylsäure neben wenig ϑ-Oxo-undecylsäure.

Äthylester $C_{17}H_{28}O_7Hg_2$. Gemisch von $CH_3\cdot C(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und $(CH_3\cdot CO\cdot O\cdot Hg)_2CH\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Undecin-(2)-säure-(11)-äthylester und Quecksilber(II)-acetat in Eisessig bei 70—100° (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2261).

10. 2.10-Dioxo-tridecan-carbonsäure-(1), β.κ-Dioxo-myristinsäure

$C_{14}H_{24}O_4$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf den Methylester (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 2; *C.* **1926** I, 135). — F: 69°.

Disemicarbazon $C_{16}H_{30}O_4N_6$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_7\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 108° (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 2; *C.* **1926** I, 135).

Methylester $C_{15}H_{26}O_4$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Ipurolsäure-methylester (S. 267) mit Natriumdichromat in Eisessig (ASAHINA, NAKANISHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 520, S. 2; *C.* **1926** I, 135). — F: 39°. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge β.κ-Dioxo-myristinsäure und Tridecandion-(2.10).

11. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{32}O_4$.

1. ***5.6-Dioxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ε.ζ-Dioxo-stearinsäure, Taroxylsäure*** („Dioxytaririnsäure") $C_{18}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ (H 761). Zur Oxydation mit Chromschwefelsäure vgl. SIMON, *C. r.* **180**, 1406.

2. ***8.9-Dioxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ϑ.ι-Dioxo-stearinsäure, Stearoxylsäure*** $C_{18}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ (H 761; E I 266). *B.* Bei der Oxydation von höherschmelzender ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure (S. 268) mit Chromschwefelsäure in Eisessig bei 20° (NICOLET, JURIST, *Am. Soc.* **44**, 1139). — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser bei 160° α-Oxy-α-n-octyl-sebacinsäure, ϑ.ι-Dioxystearinsäure, Pelargonsäure und Azelainsäure.

9-Oxo-8.8-bis-acetoxymercuri-heptadecan-carbonsäure-(1), ι-Oxo-ϑ.ϑ-bis-acetoxymercuri-stearinsäure $C_{22}H_{38}O_7Hg_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot C(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Das Quecksilber(II)-salz entsteht beim Erwärmen von Stearolsäure mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig auf 70—100° (MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2265). — $Hg(C_{22}H_{37}O_7Hg_2)_2$. Nadeln (aus Essigsäure). Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure ι-Oxo-stearinsäure.

Stearoxylsäuremethylester $C_{19}H_{34}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation des Methylesters der höherschmelzenden ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure (S. 269) mit Chromschwefelsäure in Eisessig bei 20° (NICOLET, JURIST, *Am. Soc.* **44**, 1140). — F: 55°.

Stearoxylsäureäthylester $C_{20}H_{36}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (NICOLET, JURIST, *Am. Soc.* **44**, 1140). — Gelbe Nadeln. F: 50°.

3. ***16-Oxo-13-formyl-hexadecan-carbonsäure-(1), ν.ο-Diformyl-palmitinsäure***, „Pentadecan-α.γ-dialdehyd-α'-carbonsäure" $C_{18}H_{32}O_4 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$. *B.* Beim Ozonisieren von Chaulmoograsäure (Syst. Nr. 894) in Eisessig und Zersetzen des Ozonids mit Zinkstaub und Essigsäure in Äther (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2738). — Glasige Masse. — $NH_4C_{18}H_{31}O_4$. Unlöslich.

ν.ο-Diformyl-palmitinsäure-methylester $C_{19}H_{34}O_4 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Ozonisieren von Chaulmoograsäure-methylester in Eisessig und Zersetzen des Ozonids mit Zinkstaub und Essigsäure in Äther (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2738). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar.

Dioxim $C_{19}H_{36}O_4N_2 = HO \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$.
a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Aufbewahren einer alkoh. Lösung des Methylesters mit Hydroxylamin-hydrochlorid in 10%iger Natronlauge (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2738). — Krystalle (aus Methanol). F. 93—94°.
b) Höherschmelzende Form. *B.* Bei kurzem Erhitzen einer alkoh. Lösung des Methylesters mit Hydroxylamin-hydrochlorid in 10%iger Natronlauge (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2738). — F: 102—103°.

12. 2.4-Dioxo-nonadecan-carbonsäure-(3), α-Palmitoyl-acetessigsäure $C_{20}H_{36}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

Äthylester $C_{22}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und Palmitoylchlorid in Alkohol oder Äther (HELFERICH, KÖSTER, *B.* **56**, 2090; LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **63**, 670; vgl. ASAHINA, NAKAYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 526, S. 5; *C.* **1926** I, 2670). — Krystalle (aus Alkohol). F: 36—36,5° (HE., K.; L., HA.). — Liefert beim Erwärmen mit Wasser oder Alkalien Palmitoylessigsäure-äthylester (HE., K.; L., HA.; vgl. A., N.). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine weinrote Färbung (HE., K.).

13. 12.13-Dioxo-heneikosan-carbonsäure-(1), μ.ν-Dioxo-behensäure $C_{22}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$.

13-Oxo-12.12-bis-acetoxymercuri-heneikosan-carbonsäure-(1), ν-Oxo-μ.μ-bis-acetoxymercuri-behensäure $C_{26}H_{46}O_7Hg_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot C(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$. *B.* Das Quecksilber(II)-salz entsteht beim Erwärmen von Behenolsäure mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig auf 70—100° (MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2265). — $Hg(C_{26}H_{45}O_7Hg_2)_2$. Nadeln (aus Essigsäure). Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure ν-Oxo-behensäure.

Methylester $C_{27}H_{48}O_7Hg_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot C(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Behenolsäuremethylester mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig auf 70—100° (MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2266). — Gibt beim Schütteln mit kalter verdünnter Salzsäure ν-Oxo-behensäure-methylester.

14. 14-Oxo-13-acetyl-nonakosan-carbonsäure-(13), α-Acetyl-α-palmitoyl-myristinsäure, α-n-Dodecyl-α-palmitoyl-acetessigsäure $C_{32}H_{60}O_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{34}H_{64}O_4$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Natriumverbindung des α-n-Dodecyl-acetessigsäure-äthylesters mit Palmitoylchlorid in Äther (CHANNON, CHIBNALL, *Biochem. J.* **23**, 174). — Krystalle. — Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge Methyl-n-tridecyl-keton und n-Tridecyl-n-pentadecyl-keton.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_4$.

1. ***3.6-Dioxo-hepten-(1)-carbonsäure-(1), γ.ζ-Dioxo-Δ^α-octensäure*** $C_8H_{10}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Furfurylaceton mit 1 Mol Brom in verd. Alkohol und nachfolgenden Erwärmen mit Silberoxyd auf 80—85° (FUJITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 493, S. 16; *C.* **1923** III, 774). — Blättchen (aus Benzol). F: 116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester sowie in heißem Chloroform und Benzol. — Liefert bei der katalytischen Reduktion γ.ζ-Dioxo-caprylsäure. — Löst sich in Soda-Lösung mit gelber Farbe, in Alkalilaugen zunächst mit gelber, dann mit roter Farbe.

2. ***1.3-Dioxo-5-methyl-hexen-(4)-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxo-ε-methyl-Δ^δ-heptensäure, ω-Isopropyliden-acetylbrenztraubensäure*** bzw. ***1-Oxy-3-oxo-5-methyl-hexadien-(1.4)-carbonsäure-(1), α-Oxy-γ-oxo-ε-methyl-Δ^{α.δ}-heptadiensäure*** $C_8H_{10}O_4$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bzw. $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$, ***α-Mesityloxydoxalsäure*** (H 763; E I 266). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer oder salzsaurer Lösung 1-Phenyl-5-[β.β-dimethyl-vinyl]-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 3644) (DIECKMANN, *B.* **53**, 1782).

α-Mesityloxydoxalsäure-methylester $C_9H_{12}O_4$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 763; E I 266). Zur Bestimmung des Enol-Gehalts und der Geschwindigkeit der Umwandlung in den β-Ester (Syst. Nr. 2619) in absol. Alkohol mit Hilfe der Bromtitration vgl. DIECKMANN, *B.* **53**, 1779. Bestimmung des Enol-Gehalts durch Titration mit Kupferacetat in Chloroform + Alkohol: HIEBER, *B.* **54**, 908; vgl. D., *B.* **54**, 2253. — Krystallographisches: SCHAUM, *A.* **462**, 204. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Salzsäure β-Mesityloxydoxalsäure (Syst. Nr. 2619) (D., *B.* **53**, 1780 Anm. 5).

α-Mesityloxydoxalsäure-äthylester $C_{10}H_{14}O_4$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 764). Ultraviolett-Absorptionsspektrum des Esters in Chloroform, Hexan und Alkohol sowie der Natriumverbindung in Alkohol: MORTON, ROGERS, *Soc.* **1926**, 715. — Liefert bei der Hydrierung in verd. Alkohol in Gegenwart von kolloidem Palladium Isovalerylbrenztraubensäure-äthylester (BORSCHE, THIELE, *B.* **56**, 2133).

2. 5-Oxo-4-acetyl-hepten-(1)-carbonsäure-(4), α-Allyl-α-propionyl-acetessigsäure $C_{10}H_{14}O_4$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

α-Allyl-α-[β-chlor-propionyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_4Cl$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Behandeln der Natriumverbindung des α-Allyl-acetessigsäure-äthylesters mit β-Chlor-propionylchlorid in Äther unter Kühlung (HELFERICH, KEINER, *B.* **57**, 1618). — Kp_{14}: 158°. D_4^{20}: 1,1282. n_D^{20}: 1,4710.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{18}O_4$.

1. ***5-Oxo-4-acetyl-nonen-(1)-carbonsäure-(4), α-Allyl-α-n-valeryl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{18}O_4$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{14}H_{22}O_4$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von n-Valerylchlorid auf die Natriumverbindung des α-Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther, anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (HELFERICH, KEINER, *B.* **57**, 1617). — Hellgelbes Öl. Kp_{14}: 149°. $D_4^{16,2}$: 1,0028. n_D^{16}: 1,4545. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Allylaceton und Butyl-γ-butenyl-keton.

2. *5-Oxo-7-methyl-4-acetyl-octen-(1)-carbonsäure-(4). α-Allyl-α-isovaleryl-acetessigsäure* $C_{12}H_{18}O_4$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{14}H_{22}O_4$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isovalerylchlorid auf die Natriumverbindung des α-Allyl-acetessigsäureäthylesters in Äther, anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (HELFERICH, KEINER, *B.* 57, 1617). — Kp_{14}: 143—144°. $D_4^{17,5}$: 0,9998. $n_D^{19,8}$: 1,4546. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Allylaceton und Isobutyl-γ-butenyl-keton.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

5-Oxo-6-allyl-4-acetyl-nonadien-(1.8)-carbonsäure-(4), α-Allyl-α-diallylacetyl-acetessigsäure $C_{15}H_{20}O_4$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$.

Äthylester $C_{17}H_{24}O_4$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Beim Behandeln der Natriumverbindung des α-Allyl-acetessigsäure-äthylesters mit Diallylessigsäure-chlorid in Äther, anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (HELFERICH, KEINER, *B.* 57, 1617). — Kp_{14}: 169—170°. $D_4^{16,6}$: 1,0000. n_D^{16}: 1,4739. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Allylaceton. [PALLUTZ]

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. **Oxomalonsäure, Mesoxalsäure** $C_3H_2O_5$ = $HO_2C\cdot CO\cdot CO_2H$ und **Mesoxalsäurehydrat, Dioxymalonsäure** $C_3H_4O_6$ = $HO_2C\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$ (H 766; E I 267). *B.* Mesoxalsäure entsteht bei der Einw. einer Kupferacetat-Lösung auf Dioxyaceton bei 65° (EVANS, WARING, *Am. Soc.* **48**, 2680). Mesoxalsäure entsteht aus Tartronsäure beim Erhitzen mit alkal. Kupfer-Lösung (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, 43; *C.* **1922** III, 867). Über Bildung von Mesoxalsäure bei der Elektrolyse von Tartronsäure und d-Weinsäure in saurer Lösung an Platinanoden vgl. SIH., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, 100, 148; *C.* **1922** III, 871. Mesoxalsäure entsteht auch bei der Elektrolyse von d-Weinsäure in alkal. Lösung, am besten an Nickel- oder Kupfer-Anoden (SIH., *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, 48, 71, 75, 77, 146, 148; *C.* **1922** III, 871). Mesoxalsäure entsteht neben Dioxyweinsäure bei der Oxydation von Dioxymaleinsäure mit Natriumhypojodit-Lösung (HATCHER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 330, 333, 334; *C.* **1927** II, 1815). Aus Uroxansäure (S. 473) beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1963). Aus Benzalmalonsäure durch Ozonisierung in Essigester und Zersetzung des Ozonids mit kaltem Wasser (SCHEIBER, HOPFER, *B.* **53**, 907). Neben Oxalsäure und anderen Produkten beim Erhitzen von Saccharose und anderen Kohlenhydraten mit Salpetersäure (D: 1,41) auf 72—75° (CHATTAWAY, HARRIS, *Soc.* **121**, 2705).

F: 113—114° (BILTZ, SCHIEMANN, *J. pr.* [2] **113**, 101). Mesoxalsäure ist an der Luft unverändert haltbar (BILTZ, SCHIE.). Einfluß von Mesoxalsäure auf die Oxydation von Hypophosphit durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Eisen(II)-salz: WIELAND, FRANKE, *A.* **475**, 30. Mesoxalsäure wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung quantitativ zu Kohlendioxyd und Oxalsäure, in saurer Lösung zu Kohlendioxyd oxydiert (HATCHER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 331, 334; *C.* **1927** II, 1815; vgl. auch BAEYER, *A.* **131** [1864], 299). Natriumhypojodit-Lösung oxydiert sehr langsam zu Oxalsäure (HA.). Geschwindigkeit der Oxydation von Mesoxalsäure durch Wasserstoffperoxyd bei 25° und durch Permanganat in saurer Lösung bei 25°: HATCHER, HILL, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 216; *C.* **1929** II, 157. Ein im Vakuumexsiccator getrocknetes Gemisch von 1 Mol Mesoxalsäurehydrat und 2 Mol Harnstoff liefert beim Erhitzen auf 110° neben gasförmigen Produkten Ammoniumoxalurat und Ammoniumoxalat; in Gegenwart von etwas Wasser bei 110—115° entstehen geringe Mengen Allantoin (BILTZ, SCHIEMANN, *J. pr.* [2] **113**, 101; vgl. MICHAEL, *Am.* **5** [1883], 198). — Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1006.

Mesoxalsäure gibt in konz. Schwefelsäure mit Resorcin eine grüne, beim Erhitzen in Blau übergehende Färbung, mit Pyrogallol eine blaue, mit Guajacol beim Erhitzen eine dunkelblaue, mit Kodein eine grünlich dunkelblaue Färbung (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, 45, 48, 49; *C.* **1922** III, 867, 868).

CaC_3O_5. Schwer löslich in Essigsäure (SCHEIBER, HOPFER, *B.* **53**, 908, 909). — $CaC_3H_2O_6$. Schwer löslich in Essigsäure (SCHEIBER, HOPFER, *B.* **53**, 910). — $BaC_3H_2O_6 + {}^1/_2H_2O$. Unlöslich in verd. Essigsäure (HOMOLKA, *B.* **55**, 1311). — Basisches Wismutsalz. Weiß, amorph. Ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren zersetzt (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 4; *C.* **1927** II, 1729). Wirkung auf Mäusespirochäten: BR., Mitarb.

Phenylhydrazon. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 166° und 173° unter Zersetzung (CHATTAWAY, HARRIS, *Soc.* **121**, 2706, 2707; vgl. a. GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 3061). — 4-Nitro-phenylhydrazon. F: 202° (Zers.) (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* **434**, 182).

Diäthoxymalonsäure, Mesoxalsäure-diäthylacetal $C_7H_{12}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2C(CO_2H)_2$ (E I 267). *B.* Durch Kochen von Diäthoxymalonsäure-diäthylester mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge (STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* **6**, 310). — F: 159° (Zers.).

Diureidomalonsäure, Uroxansäure $C_5H_8O_6N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2C(CO_2H)_2$ (H 767; E I 267). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von Harnsäure mit Luft oder Permanganat in alkal. Lösung (H 767) vgl. a. BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1951, 1955; BILTZ, MAX, *B.* **54**, 2476. Durch Einw. von Jod auf Harnsäure in verd. Natronlauge (MORE, *C. r.* **178**, 500). Beim Erwärmen von Harnsäureglykol-dimethyläther (Syst. Nr. 4172) mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbad (BILTZ, MAX, *B.* **53**, 1964, 1966).

Tetraeder. Läßt sich nicht umkrystallisieren (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1955). Brechungsindices der Krystalle: MOORE, GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 145. Zersetzt sich bei 162° (korr.) B., R.). Sehr schwer löslich oder unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (B., R.). — Uroxansäure liefert beim Erwärmen mit Wasser auf 60—80° unter Kohlendioxyd-Abspaltung Allantoin, Allantursäure und Harnstoff (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1956; BILTZ, KOBEL, *B.* **54**, 1804; vgl. a. FOSSE, *C. r.* **183**, 1115); dieselben Reaktionsprodukte bilden sich beim Erhitzen von Uroxansäure mit konz. Salpetersäure auf 100° (B., R., *B.* **53**, 1957; B., K., *B.* **54**, 1807). Geht bei längerer Einw. von 2 n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 40°, unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Allantoin über (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1957). Beim Behandeln von Uroxansäure mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur und folgenden Eindampfen im Wasserbad wurde neben Kohlendioxyd und anderen Produkten etwas Spirodihydantoin (E I **26**, 159) erhalten (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1957). Beim Erhitzen von Uroxansäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad entsteht Hydantoin (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1956). Uroxansäure wird durch Behandlung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in Mesoxalsäure übergeführt (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1963). Einw. von Xanthydrol auf Uroxansäure: FOSSE.

$(NH_4)_2C_5H_6O_6N_4$. Prismen. Färbt sich bei ca. 172° gelb, zersetzt sich bei 182° (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1955). — Saures Kaliumsalz. Nadeln. Brechungsindices der Krystalle: MOORE, GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 145). — $K_2C_5H_6O_6N_4$. Krystallisiert nicht, wie in der älteren Literatur angegeben, mit 3 oder $4H_2O$, sondern mit $3^1/_2H_2O$ (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1953). Gibt bei kurzem Erwärmen auf 30—40° oder bei längerem Aufbewahren bei 20° $^1/_2H_2O$, bei längerem Aufbewahren an einem warmen Ort oder über Phosphorpentoxyd $3H_2O$ ab; wird bei 130—140° unter vermindertem Druck wasserfrei (B., ROBL). Krystallographische Angaben: RIEDEL, bei BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1952. Beginnt oberhalb 140°, sich zu zersetzen (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1953).

Oximinomalonsäure, Isonitrosomalonsäure, Mesoxalsäureoxim $C_3H_3O_5N = HO\cdot N{:}C(CO_2H)_2$ (H 767; E I 267). — Komplexes Eisen(III)-salz $Fe(FeC_3O_5N)_2 + H_2O + {}^1/_2C_2H_5\cdot OH$ (?). Blauviolett. Verpufft bei etwa 170° (KÜSTER, *H.* **155**, 178). Unlöslich in siedendem Eisessig. Wird durch anorganische Säuren, Ammoniak und Alkalien zersetzt.

α-Oxy-α-semicarbazino-malonsäure $C_4H_7O_6N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Mesoxalsäurediäthylester mit verd. Salzsäure und Zufügen von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat (v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 156). — $NaC_4H_6O_6N_3$. F: 242° (Zers.). Schwer löslich.

Mesoxalsäuredimethylester $C_5H_6O_5 = CO(CO_2\cdot CH_3)_2$ und **Mesoxalsäure-dimethylester-hydrat, Dioxymalonsäure-dimethylester** $C_5H_8O_6 = (HO)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$ (H 768; E I 267). Liefert mit Cyanessigsäuremethylester in Gegenwart von Piperidin auf dem Wasserbad 1.3-Dicyan-propan-tetracarbonsäure-(1.2.2.3)-tetramethylester (CORSON, HAZEN, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 914). Gibt mit Malonsäuredimethylester bei Gegenwart von Piperidin 1-Oxyäthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester; erfolgt die Kondensation bei Gegenwart von Zinkchlorid in Acetanhydrid auf dem Wasserbad, so entsteht Äthylentetracarbonsäuretetramethylester (Co., HA., TH., *Am. Soc.* **50**, 916, 918). Mesoxalsäuredimethylester reagiert mit Thiophen in neutralen Lösungsmitteln bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Bildung einer Verbindung $C_{18}H_{16}O_8S_2$ (s. bei Thiophen) (SCHLENK, BLUM, *A.* **433**, 103).

Diureidomalonsäure-dimethylester, Uroxansäuredimethylester $C_7H_{12}O_6N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Uroxansäure und Diazomethan in äther. Lösung

(BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1958). — Zersetzt sich bei 213°. Sehr schwer löslich oder unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit 50%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur Uroxansäure zurück. Bei der Einw. von siedendem Wasser wurden Spirodihydantoin und Allantursäure erhalten.

Diazomalonsäure-dimethylester $C_5H_6O_4N_2$ = N : N:C(CO_2·CH_3)$_2$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **63** [1930], 1244; LINDEMANN, WOLTER, GROGER, *B.* **63**, 702; L., *B.* **63**, 1246. — *B.* Durch Diazotieren von Aminomalonsäure-dimethylester (L., W., G., *B.* **63**, 710). — Blaßgelb. Kp_{11}: 98°; Kp_1: 63° (L., W., G.). $D_4^{20,5}$: 1,287; $D_4^{21,4}$: 1,2860 (L., W., G.). Oberflächenspannung bei 20,5°: 38,2 dyn/cm (L., W., G.). Parachor: L., W., G. $n_\alpha^{21,4}$: 1,4739; $n_\beta^{21,4}$: 1,4898 (L., W., G.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: L., W., G. — Liefert mit Triphenylphosphin auf dem Wasserbad die Verbindung (C_6H_5)$_3$P:N·N:C(CO_2·CH_3)$_2$ (Syst. Nr. 2272) (STAUDINGER, LÜSCHER, *Helv.* **5**, 84).

Mesoxalsäurediäthylester, Oxomalonsäure-diäthylester $C_7H_{10}O_5$ = CO(CO_2·C_2H_5)$_2$ und **Mesoxaläure-diäthylester-hydrat, Dioxymalonsäure-diäthylester** $C_7H_{12}O_6$ = (HO)$_2$C(CO_2·C_2H_5)$_2$ (H 769; E I 267). Darstellung von Oxomalonsäure-diäthylester (und Dioxymalonsäurediäthylester) durch Einw. von Stickoxyden auf Malonester nach CURTISS (*Am.* **35** [1906], 478): CORSON, HAZEN, *Org. Synth.* **10** [1930], 54; durch Einw. von Distickstofftetroxyd auf Malonester in Gegenwart von Natrium: GILMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 3345.

Dioxymalonsäurediäthylester liefert mit Hydrazin in schwach essigsaurer Lösung in der Wärme Mesoxalsäure-diäthylester-hydrazon (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 222). Dioxymalonsäure-diäthylester reagiert analog mit N.N-Dimethyl-hydrazin unter Bildung von Mesoxalsäure-diäthylester-dimethylhydrazon (ST., HA.). Mit N.N'-Dimethyl-hydrazin lieferte Oxomalonsäurediäthylester ein dickflüssiges Produkt der Zusammensetzung $C_9H_{15}O_5N$ oder $C_9H_{17}O_5N$ ($Kp_{0,15}$: 90—91°) (ST., HA.). Beim Versetzen von Oxomalonsäurediäthylester mit Benzhydrazid entsteht Benzoylhydrazino-tartronsäure-diäthylester; analog verläuft die Umsetzung von Oxomalonsäurediäthylester mit 4-Phenyl-semicarbazid unter Bildung von [4-Phenyl-semicarbazino]-tartronsäure-diäthylester, während Dioxymalonsäurediäthylester mit Phenylsemicarbazid in wäßr. Lösung nicht reagiert (ST., HA.).

Oxomalonsäurediäthylester kondensiert sich mit Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 70° zu Diphenylmalonsäure-diäthylester; daneben entsteht etwas Phenyltartronsäurediäthylester (DOX, THOMAS, *Am. Soc.* **45**, 1813); analog verlaufen die Reaktionen mit Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure und mit Phenol und o-Kresol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (DOX, TH.). Beim Erhitzen von Mesoxalsäurediäthylester mit Natrium und l-Menthol auf 90° bei 15—30 mm Druck entsteht Mesoxalsäure-l-menthylester neben wenig Oxalsäure-di-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2053). Dioxymalonsäurediäthylester liefert mit gekühlter ätherischer Diazomethan-Lösung unter sofortiger Stickstoffentwicklung vorwiegend Äthylenoxyd-α.α-dicarbonsäure-diäthylester (ARNDT, EISTERT, ENDER, *B.* **62**, 52). Oxomalonsäurediäthylester gibt dasselbe Reaktionsprodukt, die Stickstoffentwicklung setzt aber erst ein, wenn man nach 2-stdg. Stehenlassen den Äther abdestilliert (AR., EI., E.). Oxomalonsäurediäthylester gibt mit Malonester bei Gegenwart von Piperidin 1-Oxy-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester, bei Gegenwart von Zinkchlorid in Acetanhydrid auf dem Wasserbad Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester (CORSON, HAZEN, THOMAS, *Am. Soc.* **50**, 917).

Beim Kochen von Oxomalonsäurediäthylester mit m-Toluidin in Eisessig-Lösung entsteht 6-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (s. untenstehende Formel) (BONNEFOY, MARTINET, *C. r.* **172**, 220); analoge Kondensationsprodukte entstehen bei den Umsetzungen mit Phenyl-β-naphthylamin (MA., DANSETTE, *Bl.* [4] **45**, 103) und mit 1.5-Diamino-naphthalin (MA., VACHER, *Bl.* [4] **31**, 435). Oxomalonsäurediäthylester gibt mit β-Naphthylamin in verd. Essigsäure auf dem Wasserbad Bis-[β-naphthylamino]-malonsäure-diäthylester, in schwach salzsaurer Lösung beim Kochen oder bei langem Erwärmen auf dem Wasserbad 4.5-Benzo-isatin (Syst. Nr. 3224) (WAHL, LOBECK, *A. ch.* [10] **12**, 166, 168). Aus Oxomalonsäurediäthylester und p-Anisidin in siedendem Eisessig bildet sich 5-Methoxy-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester und eine aus Eisessig in bräunlichgelben Täfelchen oder Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 256° (HALBERKANN, *B.* **54**, 3082, 3083). Reaktion mit Hydrazinen s. o. Oxomalonsäurediäthylester liefert beim Behandeln mit 1 Mol Thiophen und konz. Schwefelsäure in Petroläther unter Kühlung eine Verbindung $C_{22}H_{24}O_8S_2$ (s. bei Thiophen) (SCHLENK, BLUM, *A.* **433**, 102).

C(OH)·CO_2·C_2H_5
CH_3· CO
NH

Physiologische Wirkung: GILMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 3343. — Versetzt man eine Lösung von Oxomalonsäurediäthylester in Benzol mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäureschicht unter Erwärmung purpurblau (DOX, TH., *Am. Soc.* **45**, 1813).

Basisches Wismutsalz. Weiß, amorph. Ist gegen Essigsäure beständig, wird durch Mineralsäuren zersetzt (BROWNING, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **102**, 4; *C.* **1927** II, 1729). Wirkung auf Mäusespirochäten: BR., Mitarb.

Mesoxalsäure-bis-[β-chlor-äthylester] $C_7H_8O_5Cl_2 = CO(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl)_2$ und **Dioxymalonsäure-bis-[β-chlor-äthylester]** $C_7H_{10}O_6Cl_2 = (HO)_2C(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Durch Oxydation von Malonsäure-bis-[β-chlor-äthylester] mit Stickstofftetroxyd bei —5° in Gegenwart von metallischem Natrium (GILMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 3347). — Grünlichgelbes Öl von beißendem Geruch. Kp_3: 148°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich unter Erwärmen mit 1 Mol Wasser zu dem Monohydrat, bei weiterem Wasserzusatz tritt vorübergehend Gelbfärbung auf. — Das Monohydrat, Dioxymalonsäure-bis-[β-chlor-äthylester], bildet ein farbloses, bis —25° nicht erstarrendes Öl. — Physiologische Wirkung: G., J., *Am. Soc.* **50**, 3343.

Mesoxalsäure-bis-[β-brom-äthylester] $C_7H_8O_5Br_2 = CO(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br)_2$ und **Dioxymalonsäure-bis-[β-brom-äthylester]** $C_7H_{10}O_6Br_2 = (HO)_2C(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br)_2$. *B.* Durch Oxydation von Malonsäure-bis-[β-brom-äthyl-ester] mit Stickstofftetroxyd zuerst bei —5°, dann bei 0° in Gegenwart von wenig metallischem Natrium (GILMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 3347). — Gelbes Öl. $Kp_{0,8}$: 155°; zersetzt sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck. — Löslich in überschüssigem Wasser. Verbindet sich mit 1 Mol Wasser unter Erwärmung zu dem farblosen Monohydrat, das bei 0° nicht krystallisiert.

Diäthoxymalonsäure-diäthylester, Mesoxalsäure-diäthylester-diäthylacetal $C_{11}H_{20}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 770). Zur Bildung aus Dibrommalonsäurediäthylester und Natriumäthylat nach BISCHOFF (*B.* **30** [1897], 490) vgl. STAUDINGER, SCHNEIDER, *Helv.* **6**, 310.

Diureidomalonsäure-diäthylester, Uroxansäurediäthylester $C_9H_{16}O_6N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von Malonsäurediäthylester und Carbamidsäureazid auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (CURTIUS, *B.* **56**, 1581). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 170°.

Oximinomalonsäure-diäthylester, Isonitrosomalonester, Mesoxalsäure-diäthylester-oxim $C_7H_{11}O_5N = HO\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 771). *B.* Aus Malonester und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1360; CE., *Bl.* [4] **47** [1930], 1280). — Kp_{12}: 166° (LO., CE., *C. r.* **186**, 1360), 172° (CE., *Bl.* [4] **47**, 1281). D_4^{18}: 1,182; n_D^{18}: 1,4544 (CE.). — Bei der Reduktion von Mesoxalsäure-diäthylester-oxim mit Aluminiumamalgam entsteht Aminomalonsäure-diäthylester (PILOTY, NERESHEIMER, *B.* **39** [1906], 514; LO., CE., *C. r.* **186**, 1361; *Bl.* [4] **47**, 1282; CE.; LINDEMANN, WOLTER, GROGER, *B.* **63** [1930], 710). Zur Reduktion mit Zinkstaub und Ameisensäure und mit Magnesiumamalgam vgl. LO., CE., *Bl.* [4] **47**, 1277. Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin Oximinomalonsäure-dihydroxylamid (S. 477) (DE PAOLINI, CASTIGLIONI, *G.* **59**, 726). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Wasser neben Kohlendioxyd reichlich Cyanwasserstoffsäure, weniger bei Einw. siedender Persulfat-Lösung (RICCA, *G.* **57**, 276). — $Na_4[Fe(C_7H_{10}O_5N)(CN)_5]$. *B.* Aus Malonester und bei 115° getrocknetem Nitroprussidnatrium in Natriummethylat-Lösung bei 0° (KÜSTER, *H.* **155**, 179). Braunrotes Pulver. Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Bildung des Salzes $Na_3[Fe(CN)_5H_2O] + 7H_2O$.

Mesoxalsäure-diäthylester-hydrazon $C_7H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (E I 268). *B.* Aus Dioxymalonsäurediäthylester und Hydrazin in schwach essigsaurer Lösung in der Wärme (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 222). Bei der Hydrierung von Diazomalonsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium in wäßr. Alkohol (ST., GAULE, SIEGWART, *Helv.* **4**, 217). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 80°; $Kp_{0,15}$: 100° (ST., HA.). — Beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung entsteht Benzaldazin (ST., HA.). Reagiert mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad unter Bildung von Mesoxalsäure-diäthylester-[4-phenylsemicarbazon] (ST., HA.).

Bis-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{24}O_{12}N_4 = [CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot N(CO_2\cdot CH_3)]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Malonester mit Azodicarbonsäuredimethylester in wenig Äther bei Gegenwart von Kaliumacetat auf höchstens 48—50° (DIELS, BEHNCKE, *B.* **57**, 655). — Krystalle (aus Essigester). F: 140—141°. Leicht löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge und Versetzen der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts mit Essigsäure bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung 5-Oxy-1.2.4-triazol-carbonsäure-(3) $\begin{matrix} N{=}C\cdot OH \\ | \quad\quad >NH \\ N{=}C\cdot CO_2H \end{matrix}$ (D., B.; vgl. STOLLÉ, *B.* **57**, 1558).

Bis-[α.β-dicarbäthoxy-hydrazino]-malonsäure-diäthylester $C_{19}H_{32}O_{12}N_4$ = $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von Malonester mit Azodicarbonsäurediäthylester, etwas Äther und Kaliumacetat auf höchstens 55° (DIELS, BEHNCKE, *B.* **57**, 654). — Tafeln (aus Äther + Alkohol oder Essigester). F: 107°. Leicht löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Sehr beständig gegen Wasserstoffperoxyd, konz. Salpetersäure, heiße konzentrierte Salzsäure und starkes wäßriges Ammoniak.

Mesoxalsäure-diäthylester-semicarbazon $C_8H_{13}O_5N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Wurde einmal bei der Ozonspaltung von [β.γ-Dibrom-butyliden]-malonsäurediäthylester und nachfolgenden Umsetzung mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat erhalten (v. AUWERS, HEYNA, *A.* **434**, 144, 156). — Nadeln (aus Äther und Benzin). F: 55° bis 56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser, sehr schwer in Petroläther.

Diazomalonsäure-diäthylester $C_7H_{10}O_4N_2$ = $N{:}N{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H **25**, 157; E I **3**, 268). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **63** [1930], 1244; dagegen LINDEMANN, WOLTER, GROGER, *B.* **63**, 702; LI., *B.* **63**, 1246. — $Kp_{0,1}$: 72° (LI., WO., GR.). D_4^{18}: 1,172; $D_4^{21,2}$: 1,1698 (LI., WO., GR., *B.* **63**, 703, 712). Oberflächenspannung bei 18°: 33,4 dyn/cm (LI., WO., GR.). Parachor: LI., WO., GR. $n_\alpha^{21,2}$: 1,4586; $n_\beta^{21,2}$: 1,4725 (LI., WO., GR.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: LI., WO., GR. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium in wäßr. Alkohol Mesoxalsäure-diäthylester-hydrazon (STAUDINGER, GAULE, SIEGWART, *Helv.* **4**, 217). Beim Aufbewahren von Diazomalonsäurediäthylester mit Triphenylphosphin in Äther unter Ausschluß von Wasser entsteht die Verbindung $(C_6H_5)_3P{:}N\cdot N{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. Nr. 2272) (ST., LÜSCHER, *Helv.* **5**, 83).

Oximinomalonsäure-diamid, Mesoxalsäure-diamid-oxim $C_3H_5O_3N_3$ = $HO\cdot N{:}C(CO\cdot NH_2)_2$ (H 773). *B.* Beim Erwärmen von trimerem Oximinomalonsäure-nitril-amidin (S. 477) mit 30%iger Natronlauge (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1342). — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich gegen 180—185° und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, etwas oberhalb 200° unter Gasentwicklung und Bildung dunkelgefärbter Produkte (D., B.).

Oximinomalonsäure-mononitril, Oximinocyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure $C_3H_2O_3N_2$ = $NC\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (H 774; E I 269). Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Hydroxylamin in Alkohol + Methanol Aminoglyoximcarbonsäure (DE PAOLINI, IMBERTI, *G.* **58**, 201).

Oximino-malonsäure-nitriloxyd $C_3H_2O_4N_2$ = $HO_2C\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CN{:}O$. Vgl. Furoxancarbonsäure, Syst. Nr. 4585.

Mesoxalsäure-äthylester-nitril, Cyanglyoxylsäure-äthylester, Äthoxalylcyanid $C_5H_5O_3N$ = $NC\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Benzaldehyd und Benzoesäure bei der Ozonspaltung von α-Cyan-zimtsäure-äthylester (SCHEIBER, HOPFER, *B.* **53**, 908). — Das Phenylhydrazon (?) krystallisiert in Blättchen vom Schmelzpunkt 181°.

Oximinomalonsäure-äthylester-nitril, Oximinocyanessigsäureäthylester, Isonitrosocyanessigester $C_5H_6O_3N_2$ = $NC\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 775). *B.* Zur Bildung durch Behandlung von Cyanessigester mit Natriumnitrit in Gegenwart von Mineralsäuren nach MULLER (*A. ch.* [7] **1**, 507) vgl. DE PAOLINI, IMBERTI, *G.* **58**, 198. Beim Verreiben von β-Oxy-β-äthoxy-α-oximino-β-amino-propionitril (S. 477) mit rauchender Salzsäure (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1338). Isonitrosocyanessigester bzw. das Ammoniumsalz entsteht aus Bis-[α-oxy-α-äthoxy-β-oximino-β-cyan-äthyl]-amin (S. 477) bei Einw. von rauchender Salzsäure oder von konzentriertem wäßrigem Ammoniak (D., B.). — Prismen (aus Wasser). F: 129° (D., B.). — Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit 3 Mol Hydroxylamin in Methanol erhält man Oximinomalonsäure-hydroxylamid-amidoxim (S. 478) (DE P., I.). — Ammoniumsalz. Hellgelbe Tafeln. F: 145° (D., B.).

Bis-[α.β-dicarbäthoxy-hydrazino]-cyanessigsäure-äthylester $C_{17}H_{27}O_{10}N_5$ = $NC\cdot C[N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH(CO_2\cdot C_2H_5)]_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Azodicarbonsäurediäthylester und Cyanessigester mit Kaliumacetat auf ca. 60° (DIELS, BEHNCKE, *B.* **57**, 654). — Stark lichtbrechendes, gelbes Öl. — Zersetzt sich bald unter Abspaltung von Blausäure. Wird durch Alkalien unter Braunfärbung zersetzt.

Oximinomalonsäure-amid-nitril, Oximinocyanessigsäure-amid, Isonitrosocyanacetamid $C_3H_3O_2N_3$ = $NC\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 776). *B.* Beim Erwärmen von Bis-[α-oxy-β-oximino-α-amino-β-cyan-äthyl]-amin (S. 477) mit rauchender Salzsäure (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1339). — Krystalle (aus Wasser). F: 183° (Zers.).

Methyläther $C_4H_5O_2N_3$ = $NC\cdot C({:}N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Isonitrosocyanacetamid oder von trimerem Oximinomalonsäure-nitril-amidin (S. 477) mit Dimethylsulfat und Kalilauge (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1341, 1342). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 172°.

β-Oxy-β-äthoxy-α-oximino-β-amino-propionitril $C_5H_9O_3N_3$ = NC·C(:N·OH)·C(OH)(NH_2)·O·C_2H_5. *B.* Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf Malonitril in Natriumäthylat-Lösung bei 0° (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1336). — Gelbe Prismen (aus Natronlauge + Eisessig). Färbt sich im Vakuum über Phosphorpentoxyd orangerot. Wird bei 90° ziegelrot und zersetzt sich bei ca. 100° unter Aufquellen zu einer grauen Masse. — Liefert beim Aufkochen mit Alkohol Bis-[α-oxy-α-äthoxy-β-oximino-β-cyan-äthyl]-amin (s. u.) und das trimere Oximinomalonsäure-nitril-amidin (s. u.). Gibt bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure Isonitrosocyanessigester und Ammoniak. Mit 25%igem Ammoniak erhält man das trimere Oximinomalonsäure-nitril-amidin (s. u.) und Bis-[α-oxy-β-oximino-α-amino-β-cyan-äthyl]-amin (s. u.).

Bis-[α-oxy-α-äthoxy-β-oximino-β-cyan-äthyl]-amin, α.α'-Dioxy-α.α'-diäthoxy-β.β'-dioximino-β.β'-dicyan-diäthylamin $C_{10}H_{15}O_6N_5$ = [NC·C(:N·OH)·C(OH)(O·C_2H_5)]$_2$NH. *B.* Entsteht beim Aufkochen von β-Oxy-β-äthoxy-α-oximino-β-amino-propionitril mit Alkohol (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1336). — Prismen (aus Alkohol). F: 153,5° (Zers.). — Gibt mit rauchender Salzsäure Isonitrosocyanessigester, mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak dessen Ammoniumsalz.

Bis-[α-oxy-β-oximino-α-amino-β-cyan-äthyl]-amin, α.α'-Dioxy-β.β'-dioximino-α.α'-diamino-β.β'-dicyan-diäthylamin $C_6H_9O_4N_7$ = [NC·C(:N·OH)·C(OH)(NH_2)]$_2$NH. *B.* Aus β-Oxy-β-äthoxy-α-oximino-β-amino-propionitril bei der Behandlung mit 25%igem Ammoniak (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1338). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Acetonitril). F: 198° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure Isonitrosocyanacetamid.

Oximinomalonsäure-nitril-amidin, C-Oximino-C-cyan-acetamidin $C_3H_4ON_4$ = NC·C(:N·OH)·C(:NH)·NH_2.

Trimeres Oximinomalonsäure-nitril-amidin $C_9H_{12}O_3N_{12}$, vielleicht 2.4.6-Triamino-2.4.6-tris-[oximino-cyan-methyl]-hexahydro-1.3.5-triazin $C_9H_{12}O_3N_{12}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Oxy-β-äthoxy-β-amino-α-oximino-propionitril beim Aufkochen mit Alkohol oder beim Behandeln mit 25%igem Ammoniak (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1337). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 240° braun und zersetzt sich bei 321° unter Ausstoßung brauner Dämpfe. Schwer löslich in Alkohol. — Löslich in Natronlauge unter Ammoniakabspaltung. Beim Erwärmen mit 30%iger Natronlauge entsteht Oximinomalonsäure-diamid und eine hellgrüngelbe, krystallinische Verbindung. Liefert mit rauchender Salzsäure das Trihydrochlorid der Verbindung $C_9H_{11}O_4N_{11}$ (s. u.). Gibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge den Methyläther des Isonitrosocyanacetamids. Liefert mit siedendem Acetanhydrid die Verbindung $C_7H_7O_4N_3$. — $(C_3H_4ON_4)_3 + 1^1/_2 H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). F: 203—204°.

```
     H2N         C(:N·OH)·CN
        >C<
     HN          NH
      |          |
NC·(HO·N:)C·(H2N)C·NH·C(NH2)·C(:N·OH)·CN
```

Verbindung $C_7H_7O_4N_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. — *B.* Beim Kochen von trimerem Oximinomalonsäure-nitril-amidin mit Acetanhydrid (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1341). — Krystalle (aus Benzol). F: 122°. — Liefert beim Kochen mit Wasser eine Verbindung $C_5H_5O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 207°.

Verbindung $C_9H_{11}O_4N_{11}$. *B.* Das Trihydrochlorid bildet sich aus trimerem Oximinomalonsäure-nitril-amidin bei der Einw. von rauchender Salzsäure (DIELS, BORGWARDT, *B.* **54**, 1340). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei 280° und zersetzt sich gegen 316°, ohne zu schmelzen. — $C_9H_{11}O_4N_{11} + 3HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Bräunt sich oberhalb 180° und schmilzt unter Zersetzung gegen 195°.

Oximinomalonsäure-mono-hydroxylamid, Oximinomalon-monohydroxamsäure $C_3H_4O_5N_2$ = HO_2C·C(:N·OH)·CO·NH·OH bzw. desmotrope Form (H 776; E I 270). *B.* Das Kupfersalz entsteht aus Furoxancarbonsäure (Syst. Nr. 4585) beim Lösen in Natronlauge, Ansäuern mit Essigsäure und Zufügen von Kupferacetat oder beim Erwärmen mit Wasser auf 70—80° und Zufügen von Kupferacetat (PONZIO, DE PAOLINI, *G.* **56**, 255, 256) Das Bariumsalz(?) entsteht beim Behandeln der ammoniakalischen Lösung von Furoxancarbonsäure mit Bariumchlorid (PO., DE PA.). — $BaC_3H_2O_5N_2$. Gelber Niederschlag.

Oximinomalonsäure-dihydroxylamid, Oximinomalon-dihydroxamsäure (1.3-Dioxy-1.2.3-trioximino-propan) $C_3H_5O_5N_3$ = HO·N:C(CO·NH·OH)$_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1 Mol Oximinomalonsäure-diäthylester beim Behandeln mit 2 Mol Hydroxylamin in Alkohol + Methanol bei 30—40° (DE PAOLINI, CASTIGLIONI, *G.* **59**, 726; DE P., *Atti Accad. Torino* **65** [1929—1930], 307). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 111° (Zers.) (DE P.). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln (DE P.). — Geht beim Behandeln mit konz. Salzsäure und nachfolgenden Auswaschen mit Aceton oder Auflösen in heißem Wasser in eine farblose Modifikation über (Nadeln, F: 111° [Zers.]; leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln) (DE P.).

Oximinomalonsäure-mono-amidoxim, Aminoglyoximcarbonsäure $C_3H_5O_4N_3$ = $HO_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ (H 777). *B.* Aus 1 Mol Oximinocyanessigsäure und 2 Mol Hydroxylamin in Alkohol + Methanol (DE PAOLINI, IMBERTI, *G.* **58**, 201). — Nadeln (aus Wasser). F: 170° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (DE P., I.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid O-Acetyl-cyanformamid-oxim (WIELAND, GMELIN, *A.* **367** [1909], 91; DE P., I.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung; mit Nickelacetat erhält man einen kirschroten amorphen Niederschlag (DE P., I.). — $NH_4C_3H_4O_4N_3$ + H_2O. Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 100°; F: 114—115° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (DE P., I.). — $AgC_3H_4O_4N_3$. Nadeln (DE P., I.).

Oximinomalonsäure-hydroxylamid-amidoxim, Aminoglyoxim-carbonsäure-hydroxylamid, α.β-Dioximino-β-amino-propionhydroxamsäure $C_3H_6O_4N_4$ = $HO \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ bzw. desmotrope Form (H 777). *B.* Aus Oximinocyanessigsäure-äthylester und 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol + Methanol (DE PAOLINI, IMBERTI, *G.* **58**, 198, 199). Aus 5-Oxo-4-oximino-3-amino-isoxazolin (Syst. Nr. 4299) beim Behandeln mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol (DE P., CASTIGLIONI, *G.* **59**, 727). — Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid das Tetraacetylderivat (DE P., C.). — $C_3H_6O_4N_4$ + HCl. Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 156° (Zers.) (DE P., I.). — Ammoniumsalz. Voluminöser amorpher Niederschlag (DE P., I.; DE P., C.). — Bariumsalz. Krystallinisch (DE P., I.).

Tetraacetylderivat $C_{11}H_{14}O_8N_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (H 777). Prismen (aus Alkohol). F: 179° (DE PAOLINI, IMBERTI, *G.* **58**, 199). Schwer löslich in heißem Alkohol und in Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser.

2. Oxo-carbonsäuren $C_4H_4O_5$.

1. ***1-Oxo-äthan-dicarbonsäure-(1.2), Oxobernsteinsäure, Oxalessigsäure*** bzw. ***1-Oxy-äthylen-dicarbonsäure-(1.2), Oxymaleinsäure*** und ***Oxyfumarsäure*** $C_4H_4O_5$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bzw. $HO_2C \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ (H 777; E I 272). *B.* Beim Erhitzen von l(—)-Nitroäpfelsäure (S. 284) mit wäßr. Sulfanilsäure-Lösung (LACHMAN, *Am. Soc.* **43**, 2088). Aus Äpfelsäure bei der Oxydation durch Methylenblau in Gegenwart eines sehr empfindlichen, in Muskeln enthaltenen Ferments (HAHN, HAARMANN, *Z. Biol.* **88**, 91; *C.* **1929** I, 3118). — Einfluß von Oxalessigsäure auf die Oxydation von Hypophosphit durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Eisen- oder Kupfersalz: WIELAND, FRANKE, *A.* **475**, 25, 34. — Oxalessigsäure zerfällt beim Schütteln wäßr. Lösungen mit Tierkohle oder Palladiumschwarz in Brenztraubensäure und Kohlendioxyd (WIELAND, *A.* **436**, 231). — Verlauf der Oxydation von Oxalessigsäure durch Permanganat in Gegenwart von Schwefelsäure bei 25°: HATCHER, WEST, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **21** III, 270, 271, 275; *C.* **1928** I, 1929. Oxyfumarsäure liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° dl-Asparaginsäure (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 308). Oxymaleinsäure kondensiert sich bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 30—35° mit Thiosalicylsäure zu [3-Oxy-thionaphthenyl-(2)]-glyoxylsäure (HART, SMILES, *Soc.* **125**, 878). Beim Erwärmen von Oxymaleinsäure mit 3-Oxy-thionaphthen in 73%iger Schwefelsäure auf 50° bis 60° entsteht [Thionaphtheno-3'.2':2.3-pyron-(6)]-carbonsäure-(4) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2895) (SMILES, HART, *Soc.* **123**, 2911).

[Strukturformel: C, O, CO, S, C, C, CH, CO_2H]

Bei der Einw. von untergäriger Hefe auf Oxymaleinsäure entstehen Acetaldehyd, Acetoin, l(—)-Äpfelsäure, 2.3-Butylenglykol und Kohlendioxyd (NEUBERG, GORR, *Bio. Z.* **154**, 498; vgl. a. KUHN, EBEL, *B.* **58**, 1448). Abhängigkeit der Vergärung durch Hefesaft vom p_H: HÄGGLUND, RINGBOM, *Bio. Z.* **187**, 118. Bei Einw. von frischem Bact. ascendens in Gegenwart von Calciumcarbonat unter Luftabschluß auf Oxyfumarsäure entstehen Alkohol und Essigsäure (NEUBERG, WINDISCH, *Bio. Z.* **166**, 476; *Naturwiss.* **13**, 995; *C.* **1926** I, 1667). Zur Wirkung von Dehydrogenasen auf Oxalessigsäure vgl. AHLGREN, *C. r. Soc. Biol.* **87**, 1409; *C.* **1923** I, 783. Bei der Spaltung von Oxalessigsäure durch tierische Organe (MAYER, *Bio. Z.* **62**, 464) bildet sich Brenztraubensäure (WIELAND, *A.* **436**, 232). Oxalessigsäure wird in neutraler wäßriger Lösung durch Enzyme aus Kaninchenmuskel in l(—)-Äpfelsäure übergeführt (MAYER, *Bio. Z.* **156**, 301). Physiologisches Verhalten: H. STAUB in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1006.

Propionylimino-bernsteinsäure $C_7H_9O_5N$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ bzw. **Propionylamino-äthylendicarbonsäure** $C_7H_9O_5N$ = $HO_2C \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das saure Ammoniumsalz bildet sich beim Erhitzen von α-Propionylimino-bernsteinsäure-α'-amid mit Wasser (BERGMANN, KANN, MIEKELEY, *A.* **449**, 141). — $NH_4C_7H_8O_5N$. Krystalle (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester und Chloroform, sehr schwer in Äther und Petroläther.

Oxalessigsäure-dimethylester $C_6H_8O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (H 780; E I 273). Beim 2—3-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Oxalessigsäure-dimethylester und 2-Amino-benzaldehyd auf 100° entsteht Chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (HOZER, v. NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **116**, 51).

Propionylimino-bernsteinsäure-dimethylester $C_9H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus dem sauren Ammoniumsalz der Säure und überschüssigem Diazomethan in Methanol (BERGMANN, KANN, MIEKELEY, *A.* **449**, 142). — Sirup. Kp_1: 130°.

α-Oxo-bernsteinsäure-α'-methylester-α-äthylester, Äthoxalylessigsäure-methylester $C_7H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 781). Beim Leiten des Dampfes über Koksstücke oder Bimsstein bei 305—310° erhält man Methyläthylmalonat neben etwas Dimethylmalonat und Diäthylmalonat (Usines du Rhône, D.R.P. 427856; *C.* **1926** I, 3629; *Frdl.* **15**, 381).

Oxalessigsäure-diäthylester, Oxalessigester $C_8H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 782; E I 273). Bestimmung des Enol-Gehalts der alkoh. Lösung durch Titration mit Kupferacetat: HIEBER, *B.* **54**, 912; vgl. dagegen DIECKMANN, *B.* **54**, 2254. Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls in Kohlenoxyd und Malonester bei 165°: WATSON, *Pr. roy. Soc.* [A] **108**, 142; *C.* **1925** II, 1582. Der thermische Zerfall erfolgt besonders glatt beim Leiten des Dampfes über Koks oder Bimsstein bei 305—310° (Usines du Rhône, D.R.P. 427856; *C.* **1926** I, 3629; *Frdl.* **15**, 381). Gibt bei der Hydrierung in Äther mit Wasserstoff in Gegenwart von reinem Platinschwarz Bernsteinsäurediäthylester und Äpfelsäurediäthylester, mit eisenhaltigem Platinschwarz entsteht ausschließlich Äpfelsäurediäthylester (FAILLEBIN, *A. ch.* [10] **4**, 479). Oxalessigester gibt mit Nitroprussidnatrium und Natriummethylat-Lösung ein Salz $Na_4[Fe(C_8H_{10}O_6N)(CN)_5]$ (?) (gelbe Nadeln), das sich wahrscheinlich vom Oximinooxalessigsäurediäthylester ableitet (KÜSTER, *H.* **155**, 182). Reaktion mit l-Menthol: SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2052.

Oxalessigester liefert mit p-Anisidin in siedendem Eisessig geringe Mengen 2-Oxy-6-methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester; in siedendem Alkohol entsteht eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 148° (HALBERKANN, *B.* **54**, 3095, 3096). Bei der Kondensation von Natrium-Oxalessigester mit 2-Amino-benzaldehyd in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht Chinolin-dicarbonsäure-(2.3) (HOZER, v. NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **116**, 46, 51). Beim Aufkochen der Komponenten in wäßr. Lösung (Ho., v. N.) oder auch beim Aufbewahren von Oxalessigester mit 2-Amino-benzaldehyd und alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur (KOLLER, STRANG, *M.* **50**, 48) bildet sich Chinolin-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester. Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 5-Methoxy-isatin in Kalilauge mit Oxalessigester, Aufbewahren bei Zimmertemperatur und folgendem Erhitzen im Wasserbad wird 6-Methoxy-chinolin-tricarbonsäure-(2.3.4) gebildet (HALBERKANN). Die Kaliumverbindung des Oxalessigesters gibt mit 2.4-Dibrom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in wäßr. Lösung in Kältemischung Dioxobernsteinsäure-diäthylester-mono-[2.4-dibrom-phenylhydrazon] (CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* **1927**, 1326); reagiert analog mit o-Toluoldiazoniumchlorid (CH., HU., *Soc.* **1927**, 2795).

H 783, Z. 13, 14 und 17 v. o. statt „[2] **52**" *lies „[2]* **56**".

Oxalessigester gibt mit Pikrinsäure in kalter verdünnter Natronlauge eine rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 128, 136). — $TlC_8H_{11}O_5$. Krystalle (aus Alkohol). Die Lösung in Benzol gibt mit Schwefelkohlenstoff eine rote Färbung (FEIGL, BÄCKER, *M.* **49**, 411).

Diazobernsteinsäure-diäthylester $C_8H_{12}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(:N:N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H **25**, 159; E I **3**, 274). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **63** [1930], 1244; LINDEMANN, WOLTER, GROGER, *B.* **63**, 702; LI., *B.* **63**, 1246. Die von LEVENE, MIKESKA (*J. biol. Chem.* **45**, 594; **52**, 489; **54**, 101; **55**, 796) sowie von CHILES, NOYES (*Am. Soc.* **44**, 1807) und von LINDEMANN, WOLTER, GROGER (*B.* **63**, 711) beobachtete optische Aktivität ist auf Verunreinigung mit rechtsdrehendem Äpfelsäure-diäthylester zurückzuführen (WEISSBERGER, HAASE, *B.* **64** [1931], 2896; WEI., BACH, *B.* **65** [1932], 266; vgl. a. HOLMBERG, *B.* **61**, 1895, 1902 Anm. 29, 1903). — Zur Darstellung von Diazobernsteinsäurediäthylester aus dem Hydrochlorid des [l-Asparaginsäure]-diäthylesters und Natriumnitrit nach CURTIUS, KOCH (*B.* **18** [1885], 1294; *J. pr.* [2] **38** [1888], 474) vgl. LE., MI., *J. biol. Chem.* **45**, 594; **52**, 489; **55**, 796; CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1807; LIN., WO., GR., *B.* **63**, 711; WEI., HAASE, *B.* **64**, 2901; WEI., BACH, *B.* **65**, 266. — Krystallisiert aus einem Gemisch gleicher Teile Äther und Petroläther beim Abkühlen mit Äther und festem Kohlendioxyd; F: ca. —24° (WEI., BACH). $Kp_{0,1}$: 77—78° (CHI., NO.); $Kp_{0,12}$: 75—80° (LE., MI., *J. biol. Chem.* **52**, 489); $Kp_{0,2}$: 82°; $Kp_{0,6}$: 92°; $Kp_{0,9}$: 103° (LI., WO., GR., *B.* **63**, 711). D_4^{18}: 1,127; $D_4^{20,1}$: 1,1257 (LI., WO., GR., *B.* **63**, 703, 712); D_4^{20}: 1,139 (CHI., NO.). Oberflächenspannung bei 18°: 33,9 dyn/cm (LI., WO., GR., *B.* **63**, 703). Parachor: LI., WO., GR. n_D^{20}: 1,4620 (CHI., NO.); $n_\alpha^{20,1}$: 1,4558; $n_\beta^{20,1}$: 1,4706 (LI., WO., GR., *B.* **63**, 713). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: LI., WO., GR., *B.* **63**, 709.

Diazobernsteinsäure-diäthylester gibt bei der Reduktion in äther. Lösung mit Aluminiumamalgam bei Gegenwart von Wasser oder Eisessig in Äther und folgender Verseifung Asparaginsäure (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **55**, 800). Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther unter Kühlung (LE., MI., *J. biol. Chem.* **52**, 493) oder beim Schütteln mit einer Lösung von Natriumchlorid in 2 n-Salzsäure (HOLMBERG, *B.* **61**, 1903) Chlorbernsteinsäure-diäthylester; verhält sich analog gegen Bromwasserstoff bzw. Bromwasserstoffsäure (LE., MI., *J. biol. Chem.* **52**, 491; Ho.). Beim Schütteln der äther. Lösung mit 25%iger Schwefelsäure entsteht Äpfelsäurediäthylester (LE., MI., *J. biol. Chem.* **52**, 490). Beim Eintragen des Esters in auf 140° erhitzte geschmolzene Benzoesäure entsteht Benzoyläpfelsäure-diäthylester (LE., MI., *J. biol. Chem.* **54**, 101).

α-Oxo-bernsteinsäure-α-äthylester-α'-butylester, Äthoxalylessigsäure-butylester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von Diäthyloxalat mit Butylacetat (Usines du Rhône, D. R. P. 427856; *C.* **1926** I, 3629; *Frdl.* **15**, 381). — Beim Leiten des Dampfes über Koksstücke oder Bimsstein bei 305—310° erhält man Äthyl-butyl-malonat neben etwas Diäthylmalonat und Dibutylmalonat.

α-Propionylimino-bernsteinsäure-α'-amid $C_7H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-l-asparagin durch längeres Schütteln mit der 10fachen Menge Acetylchlorid bei Zimmertemperatur und Behandeln des entstandenen Produkts mit wäßr. Aceton (BERGMANN, KANN, MIEKELEY, *A.* **449**, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, noch schwerer in Äther, Benzol, Chloroform und in Petroläther. — Die wäßr. Lösung wird schnell hydrolysiert. Geht beim Aufkochen mit der 10fachen Menge 5 n-Salzsäure und sofortiger Abkühlung in Oxalessigsäure über. Bei etwa 20 Min. langer Einw. siedender 5 n-Salzsäure, ebenso bei tagelangem Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei 37° entsteht Brenztraubensäure. Beim Lösen in siedender Schwefelsäure und sofortigem Abkühlen der Lösung oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß auf 100° entsteht eine Verbindung $C_7H_7O_4N$ (F: 108°), wohl das Anhydrid der Propionylamino-maleinsäure (Syst. Nr. 2490). Liefert bei Einw. von Diazomethan Propionylaminomaleinsäureimid (?) (Syst. Nr. 3237).

Nitro-oxo-bernsteinsäure-diäthylester, Nitrooxalessigsäure-diäthylester $C_8H_{11}O_7N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Oxalessigester und Äthylnitrat in Gegenwart von Natriumalkoholat (RICCA, *G.* **57**, 276). — Beim Kochen mit Wasser, verd. Schwefelsäure oder mit Kaliumpersulfat entsteht keine Blausäure.

Thiooxalessigsäure, Thionbernsteinsäure bzw. **Mercaptomaleinsäure** $C_4H_4O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CS\cdot CO_2H$ bzw. $HO_2C\cdot CH:C(SH)\cdot CO_2H$ (H 786). Gibt mit Eisenchlorid-Lösung und Ammoniak eine rote Färbung (ANDREASCH, *M.* **49**, 131).

H 786, Z. 8 v. u. statt „M. **18**, *33" lies „M.* **18**, *83".*

α-Brom-α-äthylsulfon-bernsteinsäure $C_6H_9O_6BrS = HO_2C\cdot CH_2\cdot CBr(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von etwas mehr als 3 Mol Brom auf Äthylmercapto-bernsteinsäure in Wasser unter Kühlung (FITGER, *B.* **54**, 2958). — Mikroskopische Tafeln mit $1 H_2O$ (aus Essigester beim allmählichen Zusatz von Benzol oder aus Wasser). F: 83—85° (Zers.). Die über Phosphorpentoxyd getrocknete Säure ist sehr hygroskopisch. Die wasserhaltige Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, Aceton und Eisessig, löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in β-Brom-β-äthylsulfon-propionsäure und Kohlendioxyd. Verhalten gegen Natronlauge und Barytwasser: F. Gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weißen, mit Eisenchlorid einen gelbbraunen, amorphen Niederschlag. — Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_6H_7O_6BrS + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen.

2. ***2-Oxo-äthan-dicarbonsäure-(1.1), Oxoisobernsteinsäure, Formylmalonsäure*** $C_4H_4O_5 = OHC\cdot CH(CO_2H)_2$ bzw. ***2-Oxy-äthylen-dicarbonsäure-(1.1), Oxy-methylenmalonsäure*** $C_4H_4O_5 = HO\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Formylmalonsäure-diäthylester bzw. **Oxymethylenmalonsäure-diäthylester** $C_8H_{12}O_5 = OHC\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. $HO\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 787; E I 275). Bestimmung des Enolgehalts auf spektrometrischem Wege sowie durch Bromtitration: v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* **426**, 180, 223. — Kp_{18}: 105—112° (v. AU., J., *A.* **426**, 222). — Reaktion mit l-Menthol: SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2055. Bei der Einw. von Phenylhydroxylamin auf Oxymethylenmalonsäure-diäthylester in 60%igem Methanol in der Kälte entsteht N-Phenylformylmalonsäure-diäthylester-isoxim $C_6H_5\cdot N(:O):CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. Nr. 1654) (BURKHARDT, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 1748).

Formylcyanessigsäure-äthylester-hydrazon bzw. **Hydrazinomethylen-cyanessigsäure-äthylester** $C_6H_9O_2N_3$ = $H_2N\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $H_2N\cdot NH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen von Äthoxymethylen-cyanessigsäure-äthylester (S. 300) mit Hydrazinhydrat unter starker Kühlung (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* **55**, 3448). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°. — Liefert beim Erwärmen mit Aceton Isopropylidenhydrazinomethylen-cyanessigsäure-äthylester.

Formylcyanessigsäure-äthylester-isopropylidenhydrazon bzw. **Isopropylidenhydrazinomethylen-cyanessigsäure-äthylester** $C_9H_{13}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C:N\cdot N:CH\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Hydrazinomethylen-cyanessigsäure-äthylester mit Aceton (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* **55**, 3448). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78—79°.

Formylmalonitril, Dicyanacetaldehyd bzw. **Oxymethylenmalonitril** $C_4H_2ON_2$ = $OHC\cdot CH(CN)_2$ bzw. $HO\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Äthoxymethylen-malonitril (S. 301) mit Wasser (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* **55**, 3442). Das Kaliumsalz entsteht aus Malonitril und überschüssigem Ameisensäureäthylester in Kaliumäthylat-Lösung (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 170). — Krystalle (aus siedendem Essigester). F: 135° (Zers.) (D., G., K.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich schwer in kaltem Essigester (D., G., K.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (D., G., K.; vgl. SCH., F.). — $C_4H_2ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Acetonitril). F: 121° (Zers.) (D., G., K.). — KC_4HON_2. Krystalle (aus Alkohol). F: 268° (SCH., F.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Beim Erwärmen mit Alkali entsteht Ammoniak. — Silbersalz. Krystalle (aus Wasser). Löslich in sehr viel heißem Wasser und in Ammoniak; die Lösungen zersetzen sich beim Kochen (SCH., F., *A.* **462**, 170).

Iminomethyl-malonitril bzw. **Aminomethylen-malonitril** $C_4H_3N_3$ = $HN:CH\cdot CH(CN)_2$ bzw. $H_2N\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Beim Versetzen von Äthoxymethylen-malonitril mit 25%igem Ammoniak (DIELS, GÄRTNER, KAACK, *B.* **55**, 3443). — Hellgelbe Krystalle. F: 146°. [M. ILBERG]

3. Oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_5$.

1. *1-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxo-glutarsäure, β-Oxalpropionsäure* $C_5H_6O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 789; E I 275). *B.* Neben anderen Produkten aus dem Diäthylester der α.α'-Dibrom-glutarsäure bei ½-stdg. Kochen mit 6n-methylalkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* **119**, 326). Aus α.β-Dibrom-glutarsäure beim Kochen mit 2n-Sodalösung oder bei Behandlung mit kochender methylalkoholischer Kalilauge, neben anderen Produkten (FARMER, I., *Soc.* **119**, 2014, 2017). Entsteht ferner aus α(oder γ)-Brom-glutaconsäure-diäthylester bei 20-stdg. Kochen mit 2n-Sodalösung oder bei Behandlung mit kochender 6n-methylalkoholischer Kalilauge, neben weiteren Produkten (F., I., *Soc.* **119**, 2019). Neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Brom-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (I., *Soc.* **119**, 327), Cyclopropen-(2)-dicarbonsäure-(1.2) (F., I., *Soc.* **119**, 2008, 2020) oder Cyclopropanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2) (I.) mit methylalkoholischer Kalilauge. — *Darst.* Zur Darstellung aus Oxalbernsteinsäure-triäthylester und Salzsäure (H **3**, 789; E I **3**, 275) vgl. CLUTTERBUCK, *Biochem. J.* **21**, 519. — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 113,5° (I.). — Beim Erhitzen über 116° oder mit konz. Schwefelsäure erhält man Kohlenoxyd und vermutlich Bernsteinsäureanhydrid (KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **121**, 665). Liefert bei der Hydrierung in wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Palladiumschwarz bei 10—15° dl-Glutaminsäure; mit 21%iger Methylamin-Lösung und Platinschwarz entsteht bei der Hydrierung N-Methyl-dl-glutaminsäure (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 308). Bei der Kondensation mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid in Natriumacetat-Lösung in der Kälte erhält man β-[3-Oxo-3.4-dihydro-chinoxalyl-(2)]-propionsäure (KON, ST., TH., *Soc.* **121**, 664). Bei raschem Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus α-Oxo-glutarsäure und Phenylhydrazin in Alkohol und Kochen des Reaktionsgemisches entsteht Indol-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3)-diäthylester (Syst. Nr. 3286) (KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1622). Beim Kochen mit salzsaurem 4-Methoxy-phenylhydrazin und Kaliumacetat in verd. Alkohol und Erhitzen des entstandenen Öls (4-Methoxy-phenylhydrazon der α-Oxo-glutarsäure) mit alkoh. Schwefelsäure erhält man 5-Methoxy-indol-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3)-diäthylester (PERKIN, RUBENSTEIN, *Soc.* **1926**, 362). Analoge Verbindungen entstehen bei Verwendung von [α-Phenyl-hydrazino]-essigsäure oder 3-Methoxy-phenylhydrazin (K., P., R., *Soc.* **119**, 1641; *Soc.* **121**, 1893). — Bei der Einw. von Bact. xylinum entsteht Bernsteinsäure (IWATSURU, *Bio. Z.* **168**, 35). — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine carmoisinrote Färbung (I.).

Phenylhydrazon $C_{11}H_{12}O_4N_2$. F: 152° (Zers.) (INGOLD, *Soc.* **119**, 328).

α-Diazo-glutarsäure-dimethylester $C_7H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N\colon N) \cdot CO_2 \cdot CH_3$[1]). *B.* Durch Diazotierung von rechtsdrehendem Glutaminsäure-dimethylester mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei —10° unter Zusatz von Äther (CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1806). — $Kp_{0,5}$: 86—87°. D_4^{20}: 1,183; n_D^{20}: 1,4750.

α-Oxo-glutarsäure-diäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 275). Kp_{27}: 152—155° (INGOLD, *Soc.* **119**, 327).

α-Diazo-glutarsäure-diäthylester $C_9H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N\colon N) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$[1]). *B.* Bei der Diazotierung von rechtsdrehendem Glutaminsäure-diäthylester in schwefelsaurer Lösung bei —10° unter Zusatz von Äther in An- und Abwesenheit von Natriumacetat (CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1802; LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **55**, 799). — $Kp_{0,1}$: 92—93° (CH., N.). D_4^{20}: 1,124; n_D^{20}: 1,4730 (CH., N.). — Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther erhält man Glutaminsäure (CH., N.; L., M.). Liefert beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure und Destillieren des Reaktionsprodukts im Vakuum bei 0,2 mm ein Produkt, das vielleicht aus Glutaconsäurediäthylester und dem Lacton des α-Oxy-glutarsäure-monoäthylesters besteht (CH., N.).

α-Diazo-glutarsäure-diisopropylester $C_{11}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N\colon N) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$[1]). *B.* Durch Diazotierung von rechtsdrehendem Glutaminsäure-diisopropylester mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure bei —10° unter Zusatz von Äther (CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1806). — Zersetzt sich beim Destillieren. Liefert beim Behandeln mit 20%iger Schwefelsäure α-Oxy-glutarsäure-diisopropylester.

δ-Chlor-γ-oxo-δ-oximino-n-valeriansäure, δ-Chlor-δ-oximino-lävulinsäure $C_5H_6O_4NCl = HO \cdot N\colon CCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus einer äther. Lävulinsäure-Lösung beim Behandeln mit Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 124). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 145—146°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Benzol und Toluol. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe.

Äthylester $C_7H_{10}O_4NCl = HO \cdot N\colon CCl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (RHEINBOLDT, SCHMITZ-DUMONT, *A.* **444**, 125). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 145° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

2. ***2-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxo-glutarsäure, Aceton-α.α'-dicarbonsäure,*** gewöhnlich ***Acetondicarbonsäure*** genannt $C_5H_6O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (H 789; E I 275). *B.* Durch Einw. von Aspergillus niger auf ein Gemisch aus Ammoniumcitrat und wenig Citronensäure (WALKER, SUBRAMANIAM, CHALLENGER, *Soc.* **1927**, 3050) oder von Bact. pyocyaneus auf Ammoniumcitrat (BUTTERWORTH, WALKER, *Biochem. J.* **23**, 931). Zur Darstellung nach JERDAN (*Soc.* **75** [1899], 809 Anm.) vgl. WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 5; INGOLD, NICKOLLS, *Soc.* **121**, 1642. — Die reine Verbindung ist im Exsiccator über Phosphorpentoxyd monatelang beständig (WIIG, *J. phys. Chem.* **32**, 961). F: 138° (WILL., PF.). — Einfluß auf die Autoxydation von Hypophosphit durch Sauerstoff und Eisen- oder Kupfersalze: WIELAND, FRANKE, *A.* **475**, 26, 33. Der Zerfall in Kohlendioxyd und Aceton wird durch Anilin beschleunigt und verläuft quantitativ (WILL., PF.; WIIG). Geschwindigkeit des Zerfalls in Lösungsmitteln wie Methanol, Alkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Isoamylalkohol bei 40° und 50°, in Anilin bei 0° und in Wasser bei 40°, 50° und 60° und Einfluß von Katalysatoren auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Acetondicarbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln: WIIG. Liefert beim Behandeln mit Barytwasser Essigsäure und Bariumcarbonat (SCHROETER, *B.* **59**, 990). Beim Behandeln mit Phenol und konz. Schwefelsäure bei 25° entsteht Cumarinyl-(4)-essigsäure (LIMAYE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4** [1927], 159). Zur Kondensation mit Benzaldehyd (H **3**, 790) vgl. a. ARNDT, NACHTWEY, PUSCH, *B.* **58**, 1643. Das Calciumsalz liefert bei der Umsetzung mit Glutardialdehyd und Methylamin in Wasser und nachfolgendem Kochen der mit Salzsäure versetzten Lösung Pseudopelletierin (Syst. Nr. 3180) (MENZIES, ROBINSON, *Soc.* **125**, 2167). Reine Acetondicarbonsäure liefert mit Acetanhydrid Acetondicarbonsäureanhydrid und Essigsäure-acetondicarbonsäure-anhydrid (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 7; vgl. dagegen v. PECHMANN, NEGER, *A.* **273** [1893], 194; MALACHOWSKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 33). In Gegenwart von wenig Schwefelsäure entsteht beim Behandeln mit Acetanhydrid Dehydracetsäure-

---

[1]) **Nach Angabe der Autoren ist die Verbindung optisch aktiv. Im analogen Falle des Diazobernsteinsäure-diäthylesters konnte jedoch die Aktivität auf einen optisch aktiven Begleitstoff zurückgeführt werden** (WEISSBERGER, HAASE, *B.* **64** [1931], 2896; W., BACH, *B.* **65** [1932], 265).

carbonsäure (H **18**, 493) (v. P., N.; W., Pf.). Liefert beim Behandeln mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid α.α′-Dibenzoyl-aceton-α.α′-dicarbonsäure (E I **10**, 452) (Hale, *Am. Soc.* **33** [1911], 1132). Beim Eintragen eines Gemisches mit Orcin in konz. Schwefelsäure entsteht 5-Methyl-umbelliferon-essigsäure-(4) (A. Müller, *B.* **58**, 2208). Bei der Einw. von Thiosalicylsäure in konz. Schwefelsäure, zuletzt bei 40—50°, entsteht die Verbindung

$C_6H_4\langle$ —C—O—CO / S—C—CO—CH_2 (Syst. Nr. 2765) (Smiles, McClelland, *Soc.* **119**, 1815).

Das Ammoniumsalz gibt bei der Einw. von Aspergillus niger Oxalsäure (Walker, Subramaniam, Challenger, *Soc.* **1927**, 3052). Physiologisches Verhalten: H. Staub in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1006. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine weinrote Färbung (A. Müller, *B.* **58**, 2208). — $BaC_5H_4O_5$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (Schroeter, *B.* **59**, 990). Zersetzt sich allmählich unter Abspaltung von Bariumcarbonat. — $Ba_3(C_5H_3O_5)_2$. Feinkrystallinischer Niederschlag. 1 g löst sich in 85 g kaltem Wasser (Schr.). Beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser auf dem Wasserbad wird Kohlendioxyd abgespalten.

Acetondicarbonsäure - monomethylester $C_6H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht aus Acetondicarbonsäure-dimethylester bei Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge bei —5° (Willstätter, Wolfes, Mäder, *A.* **434**, 121). — Das Dikaliumsalz liefert bei der Kondensation mit Succindialdehyd, Methylamin und Methylamin-hydrochlorid in wäßr. Lösung bei —5° Tropanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. Nr. 3366). — Dikaliumsalz. Blättchen (aus Methanol + Äther). Ziemlich leicht löslich in Methanol.

Acetondicarbonsäure - dimethylester $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 790; E I 276) bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Acetondicarbonsäure und Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (vgl. H **3**, 790) oder konz. Schwefelsäure; wird über das Kupfersalz isoliert (Küster, *H.* **121**, 160). Bei längerem Erwärmen von 4-Oxy-6-methoxy-pyron-(2) mit Methanol (Lityński, Małachowski, *Roczniki Chem.* **7**, 583; *C.* **1928** II, 448). Neben weiteren Produkten aus der Verbindung $C_{18}H_8O_{16}$ (E II **2**, 521) beim Behandeln mit absol. Methanol bei —20° (Diels, Beckmann, Tönnies, *A.* **439**, 89, 91). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 128—129° (D., B., T.), 126° (Li., Ma.). — Die zunächst gelbe Lösung in Natronlauge entfärbt sich rasch und liefert beim Ansäuern den Ester zurück (Willstätter, Pfannenstiel, *A.* **422**, 8). Beim Eintragen in wäßrig-methylalkoholische Kalilauge bei —5° entsteht das Dikaliumsalz des Acetondicarbonsäure-monomethylesters (Will., Wolfes, Mäder, *A.* **434**, 121). Über die Einw. von Natrium vgl. Will., Pf. Liefert mit Acetessigester und Natrium anfangs unter Eiskühlung und zuletzt bei 120—145° neben 3.5-Dioxy-2.4-dicarbomethoxy-phenylessigsäure-methylester 2.6-Dioxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester (Koller, Krakauer, *M.* **53/54**, 949). — $KC_7H_9O_5$. Pulveriger Niederschlag (Will., Pf.). — $Cu(C_7H_9O_5)_2$. Löslich in Chloroform (Küster, *H.* **121**, 161). F: 163° bis 165° (Li., Ma.). — $Co(C_7H_9O_5)_2$. Rosa Nadeln (aus Alkohol) (Kü.). — $Ni(C_7H_9O_5)_2$. Grünliche Nadeln (aus Alkohol) (Kü.).

H 3, 791, Z. 15—9 v. u. ersetze den Passus „Natrium erzeugt ... (Jerdan, *Soc.* **71**, 1106; **75**, 809)" *durch* „Acetondicarbonsäurediäthylester liefert mit Natrium je nach den Reaktionsbedingungen 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester (H **10**, 586) oder 5.7-Dioxy-benzotetronsäure-carbonsäure-(6 oder 8)-äthylester (H **18**, 554) (Cornelius, v. Pechmann, *B.* **19**, 1448; v. Pech., Wolmann, *B.* **31**, 2015; Jerdan, *Soc.* **71**, 1106; **75**, 809; vgl. Leuchs, Sperling, *B.* **48**, 138; Sonn, *B.* **50**, 138)."

Acetondicarbonsäure - monoäthylester $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei vorsichtiger Veresterung der Acetondicarbonsäure oder bei gelinder Verseifung des Acetondicarbonsäure-diäthylesters (Willstätter, Pfannenstiel, *A.* **422**, 11). Durch Einw. von absol. Alkohol auf Acetondicarbonsäureanhydrid (W., Pf.). Bei der Einw. verd. Säuren auf β-Acetoxy-glutaconsäure-monoäthylester (Małachowski, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 34). Beim Erwärmen von β-Oxy-β-acetoxy-glutarsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2549) mit absol. Alkohol auf 30° (M., *Roczniki Chem.* **6**, 34; *C.* **1926** II, 2907). — Dickflüssiges Öl (Willstätter, Pfannenstiel, *A.* **422**, 11). Mischbar mit Wasser, leicht löslich in Äther (W., Pf.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen in Acetessigester und Kohlendioxyd (W., Pf.; Ma.). Bei der elektrolytischen Oxydation des Dikaliumsalzes in oxalsaurer Lösung an einer Platin-Anode entsteht Succinyldiessigsäure-diäthylester (W., Pf., *A.* **422**, 11; W., D.R.P. 300672; *C.* **1920** II, 338; *Frdl.* **13**, 848). Das Dikaliumsalz kondensiert sich mit Succindialdehyd und Ammoniak in Ammoniumchlorid-Lösung zu Nortropanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 3366) (E. Merck, Wolfes, Maeder, D.R.P. 386690; *C.* **1924** I, 1595; *Frdl.* **14**, 1299). Durch Kondensation mit Succindialdehyd und Methylamin in kalter wäßrig-alkalischer Lösung erhält man Tropanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 3366) (E. Merck, D.R.P. 344031; *C.* **1922** II, 443;

Frdl. 13, 849). Das Dikaliumsalz liefert bei der Kondensation mit α-Methylamino-propionaldehyd unter Bedingungen, die eine Verseifung ausschließen, 1.2-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(5)-äthylester (W., PF.). — $K_2C_7H_8O_5$. Rhomben (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). In trocknem Zustand beständig (W., PF.). Beim Erwärmen der angesäuerten Lösung entstehen Kohlendioxyd und Acetessigester. Gibt mit Eisenchlorid in neutraler Lösung eine rote Farbreaktion.

Acetondicarbonsäure-diäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 791; E I 276). *B.* Zur Bildung aus der freien Säure und alkoh. Salzsäure (H 3, 791) vgl. WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 6; INGOLD, NICKOLLS, *Soc.* **121**, 1642. Neben anderen Produkten aus der Verbindung $C_{18}H_8O_{16}$ (E II **2**, 521) bei Einw. von Alkohol bei —20° (DIELS, BECKMANN, TÖNNIES, *A.* **439**, 91). Das Kupfersalz entsteht durch Einw. von verd. Ammoniak und Kupferacetat auf β-Acetoxy-glutaconsäure-diäthylester (MAŁACHOWSKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 35). — Kp_{15}: 141° bis 143° (I., N.). Zur Viscosität vgl. VORLÄNDER, WALTER, *Ph. Ch.* **118**, 15. — Die Lösung in verd. Natronlauge ist erst gelb, dann farblos und liefert beim Ansäuern den Ester zurück (W., PF., *A.* **422**, 8). Liefert beim Schütteln mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung das Kaliumsalz der Enolform (W., PF.). Auch bei Einw. von hochprozentiger wäßriger Kalilauge unter Kühlung entsteht das Kaliumsalz des Diäthylesters, bei etwas erhöhter Temperatur das Dikaliumsalz des Acetondicarbonsäure-monoäthylesters, bei etwa 50° das Trikaliumsalz der Acetondicarbonsäure (W., PF.). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid erhält man unter verschiedenen Reaktionsbedingungen die Diäthylester der höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden Form der β-Chlor-glutaconsäure und einen chlorhaltigen krystallinen Ester (F: 96°) (I., N., *Soc.* **121**, 1642; SMILES, HART, *Soc.* **123**, 2910; MAŁ., KALIŃSKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 770; MAKULEC, MAŁ., MANITIUS, *Roczniki Chem.* **8** [1928], 578; vgl. a. BURTON, v. PECHMANN, *B.* **20** [1887], 147). Liefert beim Erhitzen mit 2.3-Dibrom-2.3-dimethylbutan in Natriumäthylat-Lösung auf dem Dampfbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentanon-(4) (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 392, 398). Die Reaktion mit 33%iger Formaldehyd-Lösung und wäßr. Ammoniak führt in der Hauptsache zu einer zähen, gelben Masse (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **3**, 813). Beim Kochen mit 2-Brom-benzoesäure und alkoh. Natriumäthylat-Lösung bei Gegenwart von Kupferbronze entsteht 2-Carboxy-phenylessigsäure-äthylester (HURTLEY, *Soc.* **1929**, 1872). Eine äther. Lösung der Natrium-Verbindung liefert bei längerem gelinden Kochen mit O-Methyl-p-cumarsäure-chlorid α-[4-Methoxy-cinnamoyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester (BORSCHE, BODENSTEIN, *B.* **62**, 2520). Bei der Einw. von 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge bei Zimmertemperatur erhält man Chinolin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(2)-diäthylester (KOLLER, RUPPERSBERG, STRANG, *M.* **52**, 60). — Gibt mit Pikrinsäure in kalter verdünnter Natronlauge eine rote Färbung (WEISE, TROPP, *H.* **178**, 128). — $KC_9H_{13}O_5$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther) (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 8). — $TlC_9H_{13}O_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (Zers.) (MENZIES, WILKINS, *Soc.* **125**, 1151). Aus den Lösungen in kaltem Methyl- oder Äthyljodid scheidet sich beim Aufbewahren oder beim Erwärmen Thallium(I)-jodid ab. — $Co(C_9H_{13}O_5)_2$. Rosa Nadeln (aus Alkohol) (KÜSTER, *H.* **121**, 162). — $Ni(C_9H_{13}O_5)_2$. Grünliche Nadeln (aus Alkohol) (K.).

Essigsäure-acetondicarbonsäure-anhydrid $C_7H_8O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben Acetondicarbonsäureanhydrid bei der Einw. der doppelten Gewichtsmenge Acetanhydrid auf reine Acetondicarbonsäure (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 7); konnte von MAŁACHOWSKI (*Roczniki Chem.* **6** [1926], 33) nach diesem Verfahren nicht erhalten werden. — Schuppen (aus Acetanhydrid + Benzol). F: 102°. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Kohlendioxyd, Aceton und Essigsäure. Beim Kochen mit Alkohol entstehen Kohlendioxyd, Essigester und Acetessigester.

3. ***1-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxo-α-methyl-bernsteinsäure, α-Oxal-propionsäure, Methyloxalessigsäure*** $C_5H_6O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Oxal-propionsäure-diäthylester, Methyloxalessigsäure-diäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 794; E I 276). *Darst.* Zur Darstellung aus Propionsäureäthylester und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Alkaliäthylat-Lösung (H 3, 794) vgl. a. BLAIKIE, PERKIN, *Soc.* **125**, 313; COX, MCELVAIN, *Org. Synth.* **17** [1937], 54. — Kp_{10}: 114—116° (C., McE.); Kp_{19}: 127° (B., P.). — Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung in Kohlenoxyd und Methylmalonsäurediäthylester und ihre Abhängigkeit von der Temperatur: WATSON, *Pr. roy. Soc.* [A] **108**, 141, 144; *C.* **1925** II, 1582.

4. ***3-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.2), Formyl-bernsteinsäure*** bzw. ***3-Oxy-propen-(2)-dicarbonsäure-(1.2), Oxymethylen-bernsteinsäure, α-Oxy-itaconsäure*** $C_5H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CHO)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (H 794

E I 277). *B.* Zur Bildung nach MEILLY (*A.* **171** [1874], 166) vgl. auch FRANKENSTEIN, Dissert. [Königsberg 1899], S. 22, 24; CARRIÈRE (*A. ch.* [9] **17**, 96) konnte nach diesem Verfahren α-Oxy-itaconsäure nicht erhalten.

Formylbernsteinsäure-diäthylester bzw. **Oxymethylen-bernsteinsäure-diäthylester** $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 795; E I 277). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120—130° entsteht nicht γ-Oxo-buttersäure (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, *A.* **363** [1908], 353), sondern γ-Oxo-buttersäure-äthylester (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 65; *C.* **1927** I, 1463); bei 140° entstehen γ-Oxo-buttersäure und γ-Oxo-buttersäure-äthylester (SU.). Durch Kochen mit Oxalsäure in wäßr. Lösung erhält man γ-Oxo-buttersäure und Bernsteinsäure (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 70, 73). Geschwindigkeit dieser Reaktion: C.

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{15}H_{19}O_6N_3$. F: 100° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 46).

E I 277, Z. 8—7 v. u. streiche „und geringe Mengen 4.4'-Dioxy-2.2'-diäthylthio-dipyrimidyl-(5.5')".

Oxim $C_9H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Formylbernsteinsäure-diäthylester in verd. Alkohol (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 53). — Viscose Flüssigkeit. — Gibt bei der Destillation β-Cyan-propionsäure-äthylester und γ-Oximinobuttersäure vom Schmelzpunkt 155°.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Formylbernsteinsäurediäthylester und salzsaurem Semicarbazid in Natriumacetat-Lösung (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 46). — Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. — Gibt beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Pyrazolon-(5)-essigsäure-(4)-carbonsäure-(1)-amid (C., *A. ch.* [9] **17**, 97).

5. ***2-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.1), Acetylmalonsäure, Aceton-α.α-dicarbonsäure*** $C_5H_6O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Acetylmalonsäure-diäthylester $C_9H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form (H 796; E I 277). Nach titrimetrischen und spektrometrischen Untersuchungen enthält der Ester 69—70% Enol (v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* **426**, 171, 217). Ein frisch destilliertes Präparat enthält etwas mehr Keto-Form als ein gealtertes (v. AU., J.). — Kp_{15}: 114—117°; $D_4^{14,2}$: 1,1051; $n_\alpha^{14,2}$: 1,4457; $n_D^{14,2}$: 1,4486; $n_\beta^{14,2}$: 1,4569; $n_\gamma^{14,2}$: 1,4641 (v. AU., J.). — Gibt beim Kochen mit Äthylenbromid und Natriumäthylat-Lösung Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (KÜSTER, GRASSNER, *H.* **145**, 52). Liefert bei Einw. von Phenacylbromid und Natrium-äthylat-Lösung und nachfolgendem Erwärmen auf 50—55° 2-Oxo-5-phenyl-3-acetyl-2.3-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 2620) (M. RÂY, N. RÂY, *Soc.* **127**, 2722). Beim Erhitzen mit l-Menthol in Gegenwart von Natrium auf 90° bei 10—30 mm Druck entsteht Acetylmalonsäure-di-l-menthylester (SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2053).

$C_6H_5 \cdot C$ —O— CO
HC ——— $C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

β-Imino-α-cyan-buttersäure-äthylester bzw. **β-Amino-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_7H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C(NH_2):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 798). *B.* Bei 2-stdg. Kochen von β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung (INGOLD, *Soc.* **125**, 1322).

1-Brom-2-oxo-propan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, Acetylbrommalonsäurediäthylester $C_9H_{13}O_5Br = CH_3 \cdot CO \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 279). *B.* Bei der Einw. von Brom auf Acetylmalonsäure-diäthylester (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 911). — Kp_{10}: 130°. — Oxydiert Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung zu Stickstoff.

6. ***3-Oxo-propan-dicarbonsäure-(1.1), β-Formyl-isobernsteinsäure*** $C_5H_6O_5 = OHC \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Acetalylmalonsäure-diäthylester, [β.β-Diäthoxy-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{24}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 799). Zur Bildung nach PERKIN, SPRANKLING (*Soc.* **75** [1899], 13, 15) vgl. PERKIN, PINK, *Soc.* **127**, 191. — Kp_{20}: 163° bis 165°. — Die Kaliumverbindung liefert beim Erhitzen mit Bromacetal im Autoklaven unterhalb 200° Diacetalylmalonsäure-diäthylester.

4. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_5$.

1. ***1-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.4), α-Oxo-adipinsäure, γ-Oxal-buttersäure*** $C_6H_8O_5 = HO_2C \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ (H 799; E I 279). *B.* Bei der Hydrolyse von α.α-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (INGOLD, *Soc.* **119**, 963). — Krystalle (aus Äther). F: 124°.

α-Oximino-adipinsäure $C_6H_9O_5N = HO_2C \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ (H 799; E I 279). F: 152° (INGOLD, *Soc.* **119**, 963).

2. *2-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.1), Propionylmalonsäure* $C_6H_8O_5$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Propionylmalonsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form (H 800; E I 280). Nach titrimetrischen und spektrometrischen Untersuchungen enthält der Ester ca. 43—44% Enol (v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* **426**, 173, 219). — Kp_{18}: 129—131°. $D_4^{15,8}$: 1,0795. $n_\alpha^{15,8}$: 1,4407; $n_D^{15,8}$: 1,4433; $n_\beta^{15,8}$: 1,4505; $n_\gamma^{15,8}$: 1,4566.

3. *3-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.1), Acetonylmalonsäure, β-Acetyl-isobernsteinsäure* $C_6H_8O_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 801). *B.* Beim Eindampfen des Diäthylesters mit konz. Salzsäure (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 756; *A. ch.* [10] **2**, 165). Aus dem Äthylester oder dem Hydrazid der 3-Methyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5) beim Behandeln mit konz. Salzsäure oder starker Kalilauge (G., S., *A. ch.* [10] **2**, 166, 182). — Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther.

Phenylhydrazon. F: 127—128°. Verändert sich an der Luft sehr rasch (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 756; *A. ch.* [10] **2**, 167).

Acetonylmalonsäure-semicarbazon $C_7H_{11}O_5N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 801). *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetonylmalonsäure und essigsaurem Semicarbazid (GAULT, SALOMON, *A. ch.* [10] **2**, 167). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176° bis 178° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Acetonylmalonsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von Natriummalonsäurediäthylester mit Bromaceton in Äther unter Kühlung (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 755; *A. ch.* [10] **2**, 143). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{15}: 145—147°; Kp_{20}: 150°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Acetonylmalonsäure-diäthylester erhält man das Azin (s. u.) sowie den Äthylester und das Hydrazid der 3-Methyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5) (G., S., *C. r.* **175**, 275; *A. ch.* [10] **2**, 145, 179). Die Natriumverbindung liefert bei der Einw. von Äthyljodid in alkoh. Lösung Äthylacetonylmalonsäure-diäthylester (G., S., *C. r.* **174**, 755; *A. ch.* [10] **2**, 156). Reagiert analog mit Isopropyljodid (G., S.). — Natriumverbindung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Toluol (G., S., *A. ch.* [10] **2**, 148).

Phenylhydrazon. F: 109° (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 755; *A. ch.* [10] **2**, 144). Sehr leicht zersetzlich.

Acetonylmalonsäure-diäthylester-semicarbazon $C_{11}H_{19}O_5N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf Acetonylmalonsäure-diäthylester in Gegenwart von wenig Alkohol (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 755; *A. ch.* [10] **2**, 145). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128—130°.

Azin des Acetonylmalonsäure-diäthylesters $C_{20}H_{32}O_8N_2$ = $[-N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Acetonylmalonsäure-diäthylester in Äther (GAULT, SALOMON, *C. r.* **175**, 275; *A. ch.* [10] **2**, 145, 179). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 43°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4. *1-Oxo-2-methyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxo-β-methyl-glutarsäure, β-Oxal-buttersäure* $C_6H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$.

3-Brom-1-oxo-2-methyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Brom-β-oxal-buttersäure $C_6H_7O_5Br$ = $HO_2C\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 801). Die von FEIST (*B.* **26** [1893], 762) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist 1-Brom-3-methyl-cyclopropanol-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 341, 342; FEIST, *A.* **436**, 135).

5. *3-Oxo-butan-dicarbonsäure-(1.2), Acetylbernsteinsäure* $C_6H_8O_5$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Acetylbernsteinsäure-diäthylester, Acetbernsteinsäureester $C_{10}H_{16}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 801; E I 280). *Darst.* Zur Darstellung nach CONRAD (*A.* **188** [1877], 218) vgl. ADKINS, ISBELL, WOJCIK, *Org. Synth.* **14** [1934], 38. — Kp_{12}: 139° (HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 2175; MACB., TRAILL, *Soc.* **127**, 1120). — Liefert in 1n-Kalilauge bei der Einw. von Brom in Methanol unter Kühlung α-Brom-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester (MACB., T., *Soc.* **127**, 1121); bei Einw. von 8 Mol Brom in Chloroform entsteht hauptsächlich Bromacetyl-bernsteinsäure-diäthylester (MACB., T.; vgl. H., MACB., *Soc.* **121**, 2175), beim Durchleiten eines Bromdampf-Luft-Gemisches unter Eiskühlung ein Gemisch aus α-Brom-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester und Bromacetyl-bernsteinsäure-diäthylester (MACB., T.). Gibt bei Einw. von Sulfurylchlorid und Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad α-Chlor-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester (MACB., T., *Soc.* **127**, 1120). Beim Behandeln mit Kaliumcyanid in Äther und der berechneten Menge Salzsäure unter Kühlung und nachfolgenden Schütteln des öligen Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure erhält man Dimethylmaleinsäureanhydrid (H. FISCHER, SCHNELLER, *H.* **128**, 249).

2-Chlor-3-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, α**-Chlor-**α**-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester** $C_{10}H_{15}O_5Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CCl(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf Acetbernsteinsäureester und Erhitzen der Reaktionsmischung auf dem Wasserbad (MACBETH, TRAILL, *Soc.* **127**, 1120). — Öl. Kp_{12}: 140—142°. n_D^{17}: 1,4420. — Liefert bei Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol unter Kühlung 3(bzw. 5)-Methyl-pyrazolon-(5 bzw. 3)-essigsäure-(4)-äthylester. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol entsteht 3-Benzolazo-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester.

2-Brom-3-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, α**-Brom-**α**-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester** $C_{10}H_{15}O_5Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CBr(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. einer methylalkoholischen Brom-Lösung auf Acetylbernsteinsäure-diäthylester in verd. Kalilauge unter Kühlung sowie im Gemisch mit Bromacetyl-bernsteinsäure-diäthylester beim Durchleiten eines Brom-Luft-Gemisches durch Acetylbernsteinsäure-diäthylester unter Kühlung (MACBETH, TRAILL, *Soc.* **127**, 1121). — Kp_{10}: 144—146°. n_D^{17}: 1,4600. — Oxydiert Hydrazin unter Entwicklung der berechneten Stickstoffmenge. Wandelt sich in Gegenwart von Bromwasserstoff rasch in Bromacetyl-bernsteinsäure-diäthylester um.

4-Brom-3-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester, Bromacetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_5Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 803). *B.* Zur Bildung aus Acetylbernsteinsäure-diäthylester und Brom in Chloroform (H 3, 803) vgl. a. HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 2175; MACB., TRAILL, *Soc.* **127**, 1121. Entsteht ferner bei der Umwandlung von α-Brom-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester in Gegenwart von wenig Bromwasserstoff (MACB., T.). — Zersetzt sich beim Destillieren unter 8 mm Druck (H., MACB.). Oxydiert Hydrazin quantitativ zu Stickstoff (H., MACB.).

6. ***3-Oxo-butan-dicarbonsäure-(2.2),*** ***α-Acetyl-isobernsteinsäure, Methylacetylmalonsäure*** $C_6H_8O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Methylacetylmalonsäure-dimethylester $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die Natriumverbindung des Methylmalonsäure-dimethylesters (DIECKMANN, WITTMANN, *B.* **55**, 3346). — Kp_{10}: 105—110°. — Liefert mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung hauptsächlich Methylmalonsäure-dimethylester zurück. Reaktion mit Anilin: D., W.

5. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_5$.

1. ***1-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.5),*** ***α-Oxo-pimelinsäure, δ-Oxal-n-valeriansäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ (H 804). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α-Äthoxalyl-adipinsäure-diäthylester mit verd. Salzsäure (ADICKES, *B.* **58**, 213). — Krystalle (aus Chloroform). F: 93—94° (bei langsamem Erhitzen). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkoholen, Äther, Aceton, Essigsäure und Essigester, löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Toluol und Xylol in der Kälte. — Beim Erhitzen im Stickstoffstrom, zuletzt auf 210°, erfolgt Abspaltung von je 1 Mol Kohlendioxyd und Wasser und geringen Mengen Kohlenoxyd. Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure: A.

Phenylhydrazon. F: 143—144° (Zers.). — 2.4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{13}H_{14}O_8N_4$. F: 190—191° (geringe Zers.).

α**-Oximino-pimelinsäure** $C_7H_{11}O_5N = HO_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ (H 804). *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf α-Oxo-pimelinsäure in konzentrierter wäßriger Lösung (ADICKES, *B.* **58**, 213). — F: 142° (Zers.).

Semicarbazon der α**-Oxo-pimelinsäure** $C_8H_{13}O_5N_3 = HO_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf α-Oxo-pimelinsäure in wäßr. Lösung (ADICKES, *B.* **58**, 213). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 194°, bei schnellem Erhitzen bei 196—197°.

2. ***3-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.5),*** ***γ-Oxo-pimelinsäure, Aceton-α.α'-diessigsäure, Hydrochelidonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CO(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 804; E I 281). *B.* Durch Einw. von siedender verdünnter Schwefelsäure auf 3-Oxo-pentan-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester (ROBINSON, ZAKI, *Soc.* **1927**, 2413; vgl. H 3, 804). Beim Lösen von Anemonin (Syst. Nr. 2763) in verd. Kalilauge unter gelindem Erwärmen und Oxydieren der erhaltenen alkal. α-Anemoninsäure-Lösung mit 1%iger Permanganat-Lösung unter Eiskühlung (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 32; *C.* **1922** III, 712). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (A., F.).

Semicarbazon $C_8H_{13}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. F: 204° (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 33; *C.* **1922** III, 715). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3. ***2-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.1), Butyrylmalonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Butyrylmalonsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form (H 807). Nach titrimetrischen und spektrometrischen Untersuchungen enthält der Ester ca. 55% Enol (v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* **426**, 174, 220). Kp_{11}: 129°; Kp_{13}: 135°. $D_4^{16,4}$: 1,0551. n_α^{16}: 1,4411; n_D^{16}: 1,4442; n_β^{16}: 1,4513; n_γ^{16}: 1,4576.

4. ***4-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.2), γ-Acetyl-brenzweinsäure, Acetonylbernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 808). Krystalle (aus Wasser). F: 110° (ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1830).

5. ***4-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3), α-Acetyl-glutarsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$.

α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (H 808; E I 281). *Darst.* Zur Darstellung aus Acetessigester und β-Halogen-propionsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (H 3, 808; E I 3, 281) vgl. a. CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 394; CLEMO, WELCH, *Soc.* **1928**, 2626; ADKINS, ISBELL, WOJCIK, *Org. Synth.* **14** [1934], 39. — Kp_4: 132—134° (CLU., R.); Kp_{12}: 145—147° (CLE., W.). — Liefert mit Brom in Wasser bei Gegenwart von Calciumcarbonat unter Kühlung α-Brom-α-acetyl-glutarsäure-diäthylester (CLE., W.). Gibt beim Einleiten von Ammoniak bei Gegenwart von etwas Jod α-[α-Amino-äthyliden]-glutarsäure-diäthylester (CLE., W.; vgl. EMERY, *Am.* **13** [1891], 352). Beim Behandeln mit Kaliumcyanid und konz. Salzsäure in Äther und nachfolgenden Verseifen des entstandenen Oxynitrils mit 70%iger Schwefelsäure bei 20° entsteht 4-Oxy-pentan-tricarbonsäure-(1.3.4)-diäthylester-(1.3)-amid-(4) (S. 371) (KÜSTER, *H.* **172**, 239). Gibt beim Erhitzen mit Anilin bei Gegenwart von etwas Jod auf 140—160° N.N'-Diphenyl-harnstoff (CLE., W.). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Gegenwart von etwas Essigsäure und 10-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad erhält man den Äthylester der 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-[β-propionsäure-(4)] (CLEMO, WELCH, *Soc.* **1928**, 2628). Liefert beim Verseifen mit Kalilauge und Behandeln der nicht näher beschriebenen Säure mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure unter Eiskühlung 5-Oxo-4-phenylhydrazono-pentan-carbonsäure-(1) (CLE., W.). Reagiert nicht mit Methylmagnesiumjodid (CLE., W.). — Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung (CLE., W.).

4-Imino-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, α-[α-Imino-äthyl]-glutarsäure-diäthylester bzw. 4-Amino-penten-(3)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, α-[α-Amino-äthyliden]-glutarsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester bei Gegenwart von etwas Jod (CLEMO, WELCH, *Soc.* **1928**, 2627; vgl. EMERY, *Am.* **13** [1891], 352). — Prismen (aus Petroläther). F: 37° (CL., W.). — Gibt beim Erhitzen auf 190—220° 6-Oxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (CL., W.; vgl. E.).

α-Acetyl-glutarsäure-α-äthylester-α'-nitril, α-Acetyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester, α-[β-Cyan-äthyl]-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{13}O_3N = NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol β-Chlor-propionitril auf 3—4 Mol Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 103; *C.* **1928** II, 1881). — Kp_{18}: 156°. — Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge Cyanmethyl-brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon.

3-Brom-4-oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, α-Brom-α-acetyl-glutarsäure-diäthylester $C_{11}H_{17}O_5Br = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählicher Zugabe von Brom zu α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester in Wasser bei Gegenwart von Calciumcarbonat unter Kühlung (CLEMO, WELCH, *Soc.* **1928**, 2626). — Kp_{14}: 162—165°. — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester.

6. ***2-Oxo-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxo-α.α-dimethyl-glutarsäure, α.α-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

α.α-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 810). Zur Bildung nach PERKIN, SMITH (*Soc.* **83** [1903], 12) vgl. ROBERTS, *Am. Soc.* **48**, 1976. — Die Mononatriumverbindung gibt beim Kochen mit Chloressigsäureäthylester den Triäthylester der β-Oxo-α.α-dimethyl-β'-carboxy-adipinsäure, die Dinatriumverbindung den Tetraäthylester der β-Oxo-α.α-dimethyl-glutarsäure-α'.α'-diessigsäure.

7. ***4-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure, α-Acetyl-brenzweinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmo-

trope Form (H 811). *B.* Bei 8—10tägigem Behandeln von α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-monoäthylester mit 25%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (KÜSTER, MAURER, PALM, *B.* **59**, 1020; *H.* **156**, 26). — Nadeln. F: 105—108°. Leicht löslich in heißem Wasser, Äther und Alkohol. — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion. — Das Bariumsalz ist schwer löslich in Wasser.

α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-monoäthylester $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (E I 281). *B.* Bei mehrtägigem Behandeln von α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester mit 10%iger Soda-Lösung oder (in geringerer Ausbeute) mit 25%iger Natronlauge (KÜSTER, MAURER, PALM, *B.* **59**, 1020; *H.* **156**, 24, 25 Anm.). — Prismen. F: 66—67°. Leicht löslich in heißem Wasser, Äther und Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure oder mit konz. Barytwasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Liefert bei längerem Schütteln mit 25%iger Natronlauge α'-Methyl-α-acetyl-bernsteinsäure. Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion. — Das Silbersalz zersetzt sich spontan.

α-Methyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 811; E I 281). Ist mit Wasserdampf flüchtig (KÜSTER, MAURER, PALM, *H.* **156**, 18). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in der Kälte erhält man α-Methyl-α'-[α-oxy-äthyl]-bernsteinsäure-α-äthylester (K., M., PALM, *H.* **156**, 34). Liefert bei längerem Schütteln mit 10%iger Soda-Lösung den Monoäthylester (K., M., PALM, *B.* **59**, 1020). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform und folgender Einw. von Wasser entstehen γ-Chlor-α-methyl-Δ^{β}-pentensäure und γ-Chlor-α.γ-dimethyl-itaconsäure (K., M., PALM, *H.* **156**, 29; K., M., PACKENDORFF, *H.* **172**, 246). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung (K., M., PALM, *H.* **156**, 18).

Phenylhydrazon $C_{17}H_{24}O_4N_2$. F: 85° (H. FISCHER, HERRMANN, *H.* **122**, 8).

8. ***1-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(2.3), α-Äthyl-α'-formyl-bernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CHO)\cdot CO_2H$.

α-Äthyl-α'-formyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (E I 281). Beim Behandeln mit wäßr. Oxalsäure-Lösung entsteht α-Äthyl-β-formyl-propionsäure (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 119). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, zuletzt auf 150°, 1-Phenyl-5-äthyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(4)-äthylester (C., *A. ch.* [9] **17**, 65).

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{17}H_{23}O_6N_3$. F: 113° (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 64).

Semicarbazon $C_{12}H_{21}O_5N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf α-Äthyl-α'-formyl-bernsteinsäure-diäthylester in Natriumacetat-Lösung (CARRIÈRE, *A. ch.* [9] **17**, 64). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°.

9. ***3-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(2.4), β-Oxo-α.α'-dimethyl-glutarsäure, α.α'-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

α.α'-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. Liefert bei der Einw. von Hydrazinhydrat 4-Methyl-pyrazolon-(5 bzw. 3)-[α-propionsäure]-(3 bzw. 5)-hydrazid (SCHROETER, *B.* **49** [1916], 2721).

10. ***2-Oxo-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.1), Isobutyrylmalonsäure*** $C_7H_{10}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Isobutyrylmalonsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form (H 811). Nach titrimetrischen und spektrometrischen Untersuchungen enthält der Ester ca. 47% Enol (v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* **426**, 174, 220). — Kp_{11}: 124—126°. $D_4^{15,4}$: 1,0541. $n_\alpha^{15,4}$: 1,4392; $n_D^{15,4}$: 1,4428; $n_\beta^{15,4}$: 1,4491; $n_\gamma^{15,4}$: 1,4554.

11. ***1-Oxo-2.2-dimethyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxo-β.β-dimethyl-glutarsäure, β-Oxal-isovaleriansäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CO_2H$ ***und ihr Hydrat, α.α-Dioxy-β.β-dimethyl-glutarsäure*** $C_7H_{12}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$ (H 811; E I 283). *B.* Durch Oxydation von β.β-Dimethyl-lävulinsäure mit alkal. Permanganat-Lösung (BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2620). Beim Kochen von 1.1-Dimethyl-2-methoxy-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) oder deren Diäthylester mit Natrium in Methanol (ROTHSTEIN, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **127**, 1079). Bei der Oxydation von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) bzw. 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. Nr. 1332) mit Permanganat in Alkalicarbonat-Lösung (FARMER, INGOLD, *Soc.* **117**, 1372; TOIVONEN, *Comment. phys.-math. Helsingfors* **26**, 30; *C.* **1923** I, 1356).— Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt

α.α-Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid und Kohlenoxyd (Kon, Stevenson, Thorpe, *Soc.* **121**, 665). Beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid in wäßr. Natriumacetat-Lösung auf ca. 60° entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N=C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ NH\cdot CO\end{smallmatrix}$ (Syst. Nr. 3696) (K., St., Th.).

α-Oxo-β.β-dimethyl-glutarsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Enthält kein Hydratwasser (Rothstein, Stevenson, Thorpe, *Soc.* **127**, 1075). — *B.* Durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure auf α-Oxo-β.β-dimethyl-glutarsäure (Rothstein, Stevenson, Thorpe, *Soc.* **127**, 1079). — Kp_{13}: 140—141°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromessigester und Zink auf dem Wasserbad in Gegenwart von etwas Jod das Lacton

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}CO & \\ | \quad\quad >O & \\ (CH_3)_2C\text{—}C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & \end{matrix}$$ (Syst. Nr. 2621).

12. ***3-Oxo-2-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.2), α-Methyl-α-acetyl-bernsteinsäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Methyl-α-acetyl-bernsteinsäure-dimethylester $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Acetbernsteinsäurediäthylesters und Methyljodid in Methanol durch Erhitzen im Autoklaven auf 110—115° (Locquin, Priv.-Mitt.). — Kp_{10}: 133—140°. — Gibt mit Isobutylmagnesiumbromid den Dimethylester der 3-Oxy-2.3.5-trimethyl-hexan-dicarbonsäure-(1.2) (E I **3**, 161) (Barbier, Locquin, *Bl.* [4] **9** [1911], 720).

α-Methyl-α-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 812). *B.* Bei der Einw. von Bromessigester auf die Natriumverbindung des Methylacetessigesters in alkoh. Lösung (Le Peletier de Rosanbo, *A. ch.* [9] **19**, 331). — Kp_{18}: 145—148°.

6. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_5$.

1. ***1-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(1.6), α-Oxo-korksäure, ε-Oxal-n-capronsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α-Oxal-pimelinsäure-triäthylester mit verd. Salzsäure (Adickes, *B.* **58**, 215). — Blättchen (aus Chloroform). F: 123—125°. Leicht löslich in Wasser, Alkoholen, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol in der Wärme, schwer in Petroläther und Ligroin. Beim Erhitzen im Stickstoffstrom, zuletzt auf 240°, erfolgt Abspaltung von 1 Mol Wasser, 0,5 Mol Kohlendioxyd und geringen Mengen Kohlenoxyd. Verhalten beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure: Adickes.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon $C_{14}H_{16}O_8N_4$. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 173—174° unter geringer Zersetzung (Adickes, *B.* **58**, 215).

Semicarbazon $C_9H_{15}O_5N_3 = HO_2C\cdot[CH_2]_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Prismen. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 164—165°, bei schnellem Erhitzen bei 167—168° (Adickes, *B.* **58**, 215).

2. ***5-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(1.4), α-Acetyl-adipinsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Acetyl-adipinsäure-α-äthylester-α'-nitril, α-[γ-Cyan-propyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_3N = NC\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Kondensation von γ-Chlor-buttersäure-nitril mit Natriumacetessigester in Alkohol (Keimatsu, Sugasawa, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 104; *C.* **1928** II, 1881). — Kp_1: 138—139°. — Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in alkoh. Natronlauge α-Oxo-δ-cyan-n-valeriansäure-äthylester-phenylhydrazon.

3. ***2-Oxo-4-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxo-α-isopropyl-glutarsäure, α-Isopropyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Verseifen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (Hariharan, Menon, Simonsen, *Soc.* **1928**, 436). — Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich bei 153°. Auch beim Aufbewahren findet allmähliche Zersetzung statt.

α-Isopropyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Isopropyljodid auf die Kaliumverbindung des Aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylesters in Alkohol auf dem Wasserbad (Hariharan, Menon, Simonsen, *Soc.* **1928**, 435). — Angenehm riechendes Öl. Kp_9: 142—143°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlendioxyd in verd. Alkohol β-Oxy-α-isopropyl-glutarsäure-diäthylester. — Mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrote Färbung.

4. ***2-Oxo-4-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), Isovalerylmalonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Isovalerylmalonsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form. Nach titrimetrischen und spektrometrischen Bestimmungen enthält der Ester 55—57% Enol (v. AUWERS, JACOBSEN, *A.* **426**, 175, 222). — *B.* Durch Kondensation von Natriummalonester mit Isovalerylchlorid (v. AU., J.). — Kp_{14}: 141°. $D_4^{21,4}$: 1,0327. $n_\alpha^{21,0}$: 1,4414; $n_D^{21,0}$: 1,4443; $n_\beta^{21,0}$: 1,4516; $n_\gamma^{21,0}$: 1,4579.

5. ***4-Oxo-3-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.3), α-Methyl-α-acetyl-glutarsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Methyl-α-acetyl-glutarsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 814). *B.* Beim Kochen von Methylacetessigester mit β-Chlor-propionsäureester in Natriumäthylat-Lösung (CLEMO, WELCH, *Soc.* **1928**, 2627). — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther entsteht α-Methyl-glutarsäure-diäthyl-ester.

6. ***5-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(3.3), Äthyl-acetonyl-malonsäure*** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Verseifung des Diäthylesters mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 756; *A. ch.* [10] **2**, 167). — Blättchen (aus Äther + Benzol). F: 122—123° (Zers.). — Bei der Einw. von 1 Mol Phenyl-hydrazin in Alkohol wurde einmal eine wenig beständige Verbindung vom Schmelzpunkt 136—137° (Zers.), ein anderes Mal eine solche vom Schmelzpunkt 160° (Zers.) isoliert.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_5N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176—177° (Zers.) (GAULT, SALOMON, *A. ch.* [10] **2**, 168). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Äthyl-acetonyl-malonsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf die Natriumverbindung des Acetonyl-malon-säure-diäthylesters in siedendem Alkohol; wurde nicht rein erhalten (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 755; *A. ch.* [10] **2**, 156). — Braunschwarzes Öl. Läßt sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. — Die alkoh. Lösung liefert bei Einw. von 1 Mol Hydrazinhydrat 3-Methyl-5-äthyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester (G., S., *A. ch.* [10] **2**, 190).

Phenylhydrazon. Krystallines Produkt vom Schmelzpunkt 99—100°, das sich an der Luft rasch verändert (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 755; *A. ch.* [10] **2**, 157).

Semicarbazon $C_{13}H_{23}O_5N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Äther + Petroläther oder verd. Alkohol). F: 126—127° (GAULT, SALOMON, *A. ch.* [10] **2**, 157).

7. ***4-Oxo-2-methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.3), β-Methyl-α-acetyl-glutarsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methyl-α-acetyl-tricarballylsäure-triäthylester mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 35, 36, 45; *C.* **1928** I, 2395). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 119—120°.

β-Methyl-α-acetyl-glutarsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Kondensation von β-Brom-buttersäure-äthylester mit Natriumacetessigester in Alkohol (BURTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2030). — Kp_{10}: 148—150°. — Liefert beim Behandeln mit 3%igem Natriumamalgam in verd. Alkohol und nachfolgenden Erhitzen auf 240° 2-Methyl-penten-(3)-carbonsäure-(1). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

8. ***1-Oxo-2.2-dimethyl-butan-dicarbonsäure-(1.3), α'-Oxo-α.β.β-trimethyl-glutarsäure, α.β.β-Trimethyl-β-oxal-propionsäure*** (Balbianos Säure) $C_8H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (vgl. H **18**, 321)[1]). Diese Konstitution kommt nach BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2605, 2608 (vgl. MAHLA, TIEMANN, *B.* **28** [1895], 2160; KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **121**, 654; PANDYA, TH., *Soc.* **123**, 2852; ROTHSTEIN, ST., TH., *Soc.* **127**, 1072) der von BALBIANO als α.α'-Oxido-α.β.β-trimethyl-glutarsäure (H **18**, 321) beschriebenen Verbindung zu. — *B.* Bei der Oxydation von α.β.β-Trimethyl-lävulinsäure mit alkal. Permanganat-Lösung (BAR., *Soc.* **1928**, 2617). Durch längeres Aufbewahren von α-Campholytsäure mit Natriumchlorat in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Osmium-tetroxyd bei 20°, neben anderen Produkten (CHANDRASENA, INGOLD, THORPE, *Soc.* **121**,

---

[1]) Auf Grund ihres chemischen Verhaltens liegt diese Verbindung vermutlich im Gleichgewicht mit γ-Oxy-α.β.β-trimethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure vor (KON, STEVENSON, THORPE, *Soc.* **121**, 656; PANDYA, TH., *Soc.* **123**, 2852; ROTHSTEIN, ST., TH., *Soc.* **127**, 1072; vgl. dagegen BARDHAN, *Soc.* **1928**, 2608).

1551). Zur Bildung aus d-Camphersäure (H 18, 321) vgl. a. R., St., Th., *Soc.* **127**, 1077. — Liefert beim Erhitzen über 120° oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Trimethylbernsteinsäure-anhydrid und Kohlenoxyd (K., St., Th., *Soc.* **121**, 664). Beim Behandeln mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Natriumacetat-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht α'-Oxy-α'-[2-amino-anilino]-α.β.β-trimethyl-glutarsäure; beim Erhitzen der Reaktions-Lösung erhält man die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{NH\cdot CO}_{N=\dot{C}\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H}$ (Syst. Nr. 3696) (K., St., Th., *Soc.* **121**, 663).

α'-Oxo-α.β.β-trimethyl-glutarsäure-dimethylester $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (vgl. H 18, 321). Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. die entsprechende Säure.

α'-Oxo-α.β.β-trimethyl-glutarsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. H 18, 322). Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. die entsprechende Säure. — *B.* Beim Leiten von Alkohol-Dampf durch eine erhitzte Lösung der Säure (Rothstein, Stevenson, Thorpe, *Soc.* **127**, 1077). — Ziemlich viscose Flüssigkeit. $Kp_{11,5}$: 148—149°.

7. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_5$.

1. ***1-Oxo-heptan-dicarbonsäure-(1.7), α-Oxo-azelainsäure, ζ-Oxalönanthsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot[CH_2]_6\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht durch Einw. von 6 n-methylalkoholischer Kalilauge auf α.α'-Dibrom-azelainsäure-diäthylester, neben anderen Produkten (Goss, Ingold, *Soc.* **1926**, 1477). — Nadeln (aus Äther). F: 175°. — Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig rotbraune Färbung.

2. ***4-Oxo-heptan-dicarbonsäure-(1.7), δ-Oxo-azelainsäure, Aceton-α.α'-di-[β-propionsäure]*** $C_9H_{14}O_5 = CO(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 816; vgl. E I 284). *B.* Beim Behandeln von 4-Oxo-1.3.7-tricyan-heptan (S. 512) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Bruylants, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 38; *C.* **1923** III, 1263; vgl. Br., *Bl. Acad. Belgique* [5] **7**, 252; *C.* **1921** III, 1349). — Krystalle (aus Benzol). F: 110—111° (Br., *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 38). Schwer löslich in Wasser, Chloroform und Benzol in der Kälte, leicht in der Wärme. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,3) Bernsteinsäure und Glutarsäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. Krystalle. F: 178° (Zers.) (Bruylants, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9**, 39; *C.* **1923** III, 1263). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol auch in der Wärme.

3. ***3-Oxo-heptan-dicarbonsäure-(1.5), γ-Oxo-α-äthyl-pimelinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Diäthylesters mit siedender Kalilauge (Carter, *Am. Soc.* **50**, 2304). Entsteht ferner in sehr geringer Menge beim Erhitzen von 3-Oxo-hepten-(1)-dicarbonsäure-(1.5) mit Jodwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor im Rohr auf 195—200° (C.). — Krystalle (aus Benzol). F: 83—84,5°. Löslich in Wasser, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in kaltem Benzol und Petroläther. — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr bei 190—200° entsteht α-Äthyl-pimelinsäure. — $Ag_2C_9H_{12}O_5$.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf α-Äthyl-β-[α-furyl]-acrylsäure, zuletzt in der Siedehitze (Carter, *Am. Soc.* **50**, 2304). — Riecht angenehm aromatisch. Kp_{25}: 198—200°.

4. ***4-Oxo-heptan-dicarbonsäure-(3.5), β-Oxo-α.α'-diäthyl-glutarsäure, α.α'-Diäthyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (H 817). F: 112—113° (Schroeter, *B.* **59**, 990). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Dipropylketon und Buttersäure.

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 817). Gibt beim Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat unter Eiskühlung 2.6-Diäthoxy-3.5-diäthyl-pyron (Syst. Nr. 2529) und 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Schroeter, *B.* **49** [1916], 2716; **59**, 990).

5. ***4-Oxo-2.2-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), β.β-Dimethyl-β-acetonyl-isobernsteinsäure, [γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-malonsäure, β.β-Dimethyl-γ-acetyl-α-carboxy-buttersäure*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 818). Über Desmotropie mit δ-Oxy-β.β.δ-trimethyl-δ-valerolacton-α-carbon-

säure vgl. QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **1929**, 201. — B. Durch Erhitzen von 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-5-cyan-piperidon-(6) mit verd. Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **1929**, 206). — Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 95°. — Beim Erhitzen auf 130—140° erhält man β.β-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure und eine Verbindung, der vielleicht die nebenstehende Formel I zukommt (vgl. H **3**, 818 und Syst. Nr. 2760) (QU.; vgl. RUZICKA, Helv. **2** [1919], 154). Liefert bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lauge in der Kälte β.β-Dimethyl-α-carboxy-glutarsäure (QU.).

I. $\begin{matrix} OC & \text{———} & O \\ HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot & & C\cdot CH_3 \\ OC & \text{———} & O \end{matrix}$

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)_2$. Prismen (aus Wasser). F: 177° (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **1929**, 206).

[γ-Oxo-α.α-dimethyl-butyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. B. Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf die freie Säure (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **1929**, 207). Durch Hydrolyse von 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-5-cyan-piperidon-(6) mit alkoh. Salzsäure (QU.). — Kp_{12}: 153°. $D_4^{20,2}$: 1,0392; $n_D^{20,2}$: 1,4413.

Semicarbazon $C_{14}H_{25}O_5N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. F: 76° (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **1929**, 207).

δ-Oxo-β.β-dimethyl-α-cyan-n-capronsäure-äthylester, β.β-Dimethyl-γ-acetyl-α-cyan-buttersäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Durch Kondensation von Cyanessigester mit Mesityloxyd in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **1929**, 205). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{16}: 160°. $D_4^{20,3}$: 1,0371; $n_D^{20,3}$: 1,4465. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure eine Verbindung, der vielleicht die obenstehende Formel I zukommt. Bei der Einw. von Ammoniak (D: 0,88) entsteht δ-Oxy-δ-amino-β.β-dimethyl-α-cyan-n-capronsäure-amid (s. u.).

Semicarbazon $C_{12}H_{20}O_3N_4 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 166,5° (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **1929**, 205).

δ-Oxy-δ-amino-β.β-dimethyl-α-cyan-n-capronsäure-amid $C_9H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot C(OH)(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. B. Durch Einw. von Ammoniak (D: 0,88) auf β.β-Dimethyl-γ-acetyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (QUDRAT-I-KHUDA, Soc. **1929**, 206). — Krystalle mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 87° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. — Verliert im Vakuumexsiccator einen Teil seines Wassers. Zersetzt sich beim Erhitzen im Dampftrockenschrank. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entweicht Ammoniak.

6. ***4-Oxo-3.3-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.2), γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-brenzweinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Aus α-Campholytsäure durch Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung in der Kälte oder durch lang andauernde Einw. von Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd in verd. Essigsäure bei 20°, neben anderen Produkten (CHANDRASENA, INGOLD, THORPE, Soc. **121**, 1548, 1555). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(3.5) mit Permanganat-Lösung bei 0—20° unter Durchleiten von Kohlendioxyd (BHAGVAT, SIMONSEN, Soc. **1927**, 87). Bei der Oxydation von 1.1.5-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) oder deren Methylester mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (TOIVONEN, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **29**, Nr. 20, S. 18; C. **1927** II, 1248). — Prismen (aus Wasser, verd. Salzsäure oder Äther). F: 123—124° (TOI.), 125—126° (BH., S.). Leicht löslich in Wasser (BH., S.; TOI.) und Alkohol (BH., S.), löslich in Äther (CH., I., TH.), schwer löslich in Petroläther (BH., S.) und Benzol (BH., S.; TOI.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum, zuletzt auf 190—200°, das entsprechende Anhydrid (Syst. Nr. 2490) (TOI.). Beim Behandeln der freien Säure mit Natriumhypochlorit-Lauge (TOI.) oder des Natriumsalzes mit der berechneten Menge Natriumhypobromit-Lösung (BH., S.) erhält man α.α-Dimethyl-tricarballylsäure. Reagiert nach BHAGVAT, SIMONSEN nicht mit Semicarbazid oder Phenylhydrazin (vgl. jedoch TOIVONEN).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Beim Aufbewahren von γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-brenzweinsäure mit Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (TOIVONEN, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **29**, Nr. 20, S. 19; C. **1927** II, 1248). — Prismen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 138° unter Entwicklung von Ammoniak.

7. ***1-Oxo-2.2-diäthyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxo-β.β-diäthyl-glutarsäure, β.β-Diäthyl-β-oxal-propionsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von α.α'-Dibrom-β.β-diäthyl-glutarsäure-diäthylester mit 46%iger Kalilauge (DESHAPANDE, THORPE, Soc. **121**, 1439). — Nadeln (aus Benzol oder Aceton + Petroleum). F: 127—128°. Sehr leicht löslich in Wasser, Aceton und Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen in Gegenwart oder bei Abwesenheit von konz. Schwefelsäure Kohlenoxyd ab (KON,

STEVENSON, THORPE, *Soc.* **121**, 665). Setzt sich mit 1.1-Diäthyl-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3) bei Gegenwart von Kalilauge ins Gleichgewicht (D., TH.). — $Ca(C_9H_{13}O_5)_2$. Unlöslich in Wasser (D., TH.). — Neutrales Calciumsalz. Löslich in Wasser (D., TH.).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_5N_3 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Prismen (aus Alkohol). F: 181° (Zers.) (DESHAPANDE, THORPE, *Soc.* **121**, 1440).

8. ***1-Oxo-2.2.3-trimethyl-butan-dicarbonsäure-(1.3), α'-Oxo-α.α.β.β-tetramethyl-glutarsäure, α.α.β.β-Tetramethyl-β-oxal-propionsäure*** bzw. ***γ-Oxy-α.α.β.β-tetramethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure, Lacton der α'.α'-Dioxy-α.α.β.β-tetramethyl-glutarsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ bzw. $\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{——}C(CH_3)_2\\ OC\cdot O\cdot C(OH)\cdot CO_2H\end{matrix}$ (E I 285). Nach ROTHSTEIN, SHOPPEE (*Soc.* **1927**, 533) liegt die Verbindung in neutraler Lösung in der Lactonform vor. — *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-on-(5) (Syst. Nr. 740) mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd in verd. Natronlauge bei 40° (INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 404), mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° in Gegenwart von Kohlendioxyd (I., SH.; vgl. E I 285), mit Kaliumferricyanid in Kaliumcarbonat-Lösung bei 80° oder mit 6%igem Wasserstoffperoxyd in Aceton bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (I., SH.). Bei der Oxydation des Benzoylderivats von 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5) mit Kaliumferricyanid in verd. Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat bei 60° und folgendem Ansäuern, neben anderen Produkten (I., SH., *Soc.* **1928**, 1872). — Krystalle (aus Toluol oder Essigester + Petroläther). F: 140° (R., SH., *Soc.* **1927**, 533; I., SH., *Soc.* **1928**, 1873). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erhält man Kohlenoxyd und Tetramethylbernsteinsäureanhydrid (R., SH.). Erweist sich bei der Titration mit 0,01 n-Barytlauge in der Kälte als einbasisch; beim Kochen mit 0,1 n-Barytlauge wird fast die doppelte Menge Bariumhydroxyd verbraucht (R., SH.). Das Disilbersalz liefert bei der Einw. von Methyljodid, die freie Säure beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Siedehitze γ-Methoxy-α.α.β.β-tetramethyl-butyrolacton-γ-carbonsäure-methylester (Syst. Nr. 2624) (R., SH.; I., SH., *Soc.* **1928**, 380 Anm.). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid γ-Acetoxy-α.α.β.β-tetramethyl-butyrolacbton-γ-carbonsäure (R., SH.). Beim Schmelzen mit o-Phenylendiamin bei 165° entsteht die Verindung $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH\cdot CO\\ \diagdown N{=\!=}C\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. Nr. 3696) (R., SH.). Die Lösung in wenig Wasser liefert beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eisessig α'-Oxy-α'-[2-amino-Diamino-benzolanilino]-α.α.β.β-tetramethyl-glutarsäure (R., SH.).

8. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_5$.

1. ***3-Oxo-octan-dicarbonsäure-(1.8), γ-Oxo-sebacinsäure,*** Acetonessigvaleriansäure $C_{10}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot[CH_2]_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von γ'-Jod-γ-oxo-sebacinsäure mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (FUJITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 474, S. 2; *C.* **1921** III, 1411; ASAHINA, FU., *Acta phytoch.* **1**, 41; *C.* **1922** III, 712). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 90° (A., FU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther (A., FU.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_5N_3 = HO_2C\cdot[CH_2]_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Prismen (aus Wasser). F: 148° (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* **1**, 41; *C.* **1922** III, 712). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 170° Sebacinsäure.

6-Jod-3-oxo-octan-dicarbonsäure-(1.8), γ'-Jod-γ-oxo-sebacinsäure $C_{10}H_{15}O_5I = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHI\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Pseudotetrahydroanemonsäure (Syst. Nr. 2895) oder durch kurzes Kochen von Tetrahydroanemonin (Syst. Nr. 2761) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (FUJITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 474, S. 2; *C.* **1921** III, 1411; ASAHINA, FU., *Acta phytoch.* **1**, 40; *C.* **1922** III, 712). — Prismen (aus Aceton + Petroläther). F: 124° (A., FU.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Essigester und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser (A., FU.). — Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure einen violetten Dampf (A., FU.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure γ-Oxo-sebacinsäure (FU.; A., FU.). Liefert beim Behandeln mit Wasser sowie mit verd. Alkalilaugen Pseudotetrahydroanemonsäure (FU.).

2. ***4-Oxo-octan-dicarbonsäure-(1.8), δ-Oxo-sebacinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten durch Ozonisation von $\Delta^{9.10}$-Oktalin in Essigsäure bei 0° (HÜCKEL, Mitarb., *A.* **474**, 135). Durch Oxydation von cis- oder trans-α-Dekalon mit Chromessigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder besser mit 1%iger Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (H., *A.* **441**, 30). — Nadeln (aus Wasser). F: 116° (H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender konzentrierter Salzsäure Sebacinsäure (H.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_5N_3 = HO_2C\cdot[CH_2]_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. F: 179° bis 180° (Zers.) (HÜCKEL, *A.* **441**, 31), 180° (H., Mitarb., *A.* **474**, 135). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 180—190° Sebacinsäure (H.).

3. ***4-Oxo-6-methyl-heptan-dicarbonsäure-(2.3), α-Methyl-α'-isovaleryl-bernsteinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Methyl-α'-isovaleryl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isovalerylessigsäure-äthylester und dl-α-Jod-propionsäure-äthylester in siedender Natriumäthylat-Lösung (JONES, *Soc.* **1926**, 2769). — Kp_{26}: 167—169°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge β-Isovaleryl-isobuttersäure.

4. ***6-Oxo-2-methyl-heptan-dicarbonsäure-(4.4), Isobutyl-acetonyl-malonsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

Isobutyl-acetonyl-malonsäure-monoäthylester $C_{12}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben α-Isobutyl-lävulinsäure durch Einw. von verd. Alkalilauge auf Isobutyl-acetonyl-malonsäure-diäthylester oder 3-Methyl-5-isobutyl-pyridazinon-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. Nr. 3696); wurde nicht rein erhalten (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 756; *A. ch.* [10] **2**, 169, 172). — Schwarzbraunes dickes Öl. — Phenylhydrazon $C_{18}H_{26}O_4N_2$. F: 131—132°.

Isobutyl-acetonyl-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isobutyljodid auf die Natriumverbindung des Acetonylmalonsäure-diäthylesters in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 755; *A. ch.* [10] **2**, 159). — Öl. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — Gibt bei der Einw. von verd. Alkalilaugen ein Gemisch aus α-Isobutyl-lävulinsäure und Isobutyl-acetonyl-malonsäure-monoäthylester.

Phenylhydrazon. F: 72—73°. Sehr unbeständig (GAULT, SALOMON, *C. r.* **174**, 756; *A. ch.* [10] **2**, 160).

Semicarbazon $C_{15}H_{27}O_5N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128—129° (GAULT, SALOMON, *A. ch.* [10] **2**, 160).

5. ***4-Oxo-2-methyl-2-äthyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), β-Methyl-β-äthyl-β-acetonyl-isobernsteinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-2.4-dimethyl-4-äthyl-piperidon-(6)-carbonsäure-(5)-nitril mit verd. Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1916). — Krystalle (aus Chloroform + Äthylbromid). F: 89°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Äthylbromid und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 130—140° das Dilacton

```
O————————CO
|         |
CH3·C·CH2·C(CH3)(C2H5)·CH
|         |
O————————CO
```

(Syst. Nr. 2760) und β-Methyl-β-äthyl-γ-acetyl-buttersäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_5N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 166° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1916).

β-Methyl-β-äthyl-β-acetonyl-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der freien Säure (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1916). — Kp_{10}: 154°. $D_4^{16,2}$: 1,0414. $n_D^{16,2}$: 1,4487.

Semicarbazon $C_{15}H_{27}O_5N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 89° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1916).

9. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_5$.

1. ***1-Oxo-nonan-dicarbonsäure-(1.9)*** $C_{11}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot CO_2H$.

ι-Oxo-κ.κ.κ-tris-acetoxymercuri-undecylsäure, ω-[Tris-acetoxymercuri-acetyl]-pelargonsäure $C_{17}H_{26}O_9Hg_3 = HO_2C\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot C(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf Undecin-(1)-säure-(11) in Eisessig bei 70—100° (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2261). — Mikroskopische Nadeln (aus 75%iger Essigsäure). — Gibt beim Erwärmen mit ziemlich starker Salzsäure 9-Oxo-decan-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_{19}H_{30}O_9Hg_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH_2]_8\cdot CO\cdot C(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Undecin-(1)-säure-(11)-äthylester und Quecksilber(II)-acetat in Eisessig bei 70—100° (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2261). — Nadeln (aus 75%iger Essigsäure). — Gibt bei Einw. von kalter verdünnter Salzsäure 9-Oxo-decan-carbonsäure-(1)-äthylester.

2. ***1-Oxo-2.2-dipropyl-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Oxo-β.β-dipropyl-glutarsäure, β.β-Dipropyl-β-oxal-propionsäure*** $C_{11}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig 2-Oxy-1.1-dipropyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)

beim Kochen von α-Brom-β.β-dipropyl-butyrolacton-γ-carbonsäure-äthylester (Syst. Nr. 2619) mit 43%iger Kalilauge (BAINS, THORPE, *Soc.* **123**, 1211). — Prismen (aus Benzol). F: 104° bis 104,5°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Wasser, sehr leicht in heißem Benzol, schwer in Petroläther. — Lagert sich beim Kochen mit 60%iger Kalilauge teilweise in 2-Oxy-1.1-dipropyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) um; Geschwindigkeit und Gleichgewicht dieser Reaktion: B., TH.

Semicarbazon $C_{12}H_{21}O_5N_3$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184° (BAINS, THORPE, *Soc.* **123**, 1212). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder beim Kochen mit 20%iger wäßriger Oxalsäure α-Oxo-β.β-dipropyl-glutarsäure.

3. ***4-Oxo-2.6-dimethyl-heptan-dicarbonsäure-(2.6), γ-Oxo-α.α.α'.α'-tetramethyl-pimelinsäure, Phoronsäure*** $C_{11}H_{18}O_5$ = $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 821). Liefert beim Umkrystallisieren aus starker Essigsäure, beim Behandeln mit absol. Alkohol und Schwefelsäure sowie mit Thionylchlorid oder am besten mit Acetylchlorid, ferner bei der trocknen Destillation des Bleisalzes das Dilacton $(CH_3)_2C{-}CH_2{>}C{<}CH_2{-}C(CH_3)_2$ / $OC{-}O$ ... $O{-}CO$ (Syst. Nr. 2760) (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **28**, Nr. 11, S. 7; *C.* **1928** II, 39).

Phoronsäureanhydrid $C_{11}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2C{-}CH_2{>}C{<}CH_2{-}C(CH_3)_2$ / $OC{-}O$ ... $O{-}CO$ s. Syst. Nr. 2760.

Phoronsäuremonomethylester $C_{12}H_{20}O_5$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure und Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben dem Dimethylester (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **28**, Nr. 11, S. 8; *C.* **1928** II, 39). Durch Kochen des Dilactons $(CH_3)_2C{-}CH_2{>}C{<}CH_2{-}C(CH_3)_2$ / $OC{-}O$ ... $O{-}CO$ (Syst. Nr. 2760) mit 1 Mol Natrium-methylat-Lösung (T.). — Prismen (aus Methanol). F: 105—106°. — Liefert beim Erhitzen auf 200—250° wieder das Dilacton.

Phoronsäuredimethylester $C_{13}H_{22}O_5$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 286). Prismen (aus Petroläther). F: 32° (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **28**, Nr. 11, S. 9; *C.* **1928** II, 39). Leicht löslich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Natrium-methylat-Lösung α-[2.5-Dioxo-3.3-dimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure-methylester.

Phoronsäurediäthylester $C_{15}H_{26}O_5$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 822). Das Präparat von PINNER (*B.* **14** [1881], 1079) war vermutlich Phoronsäure-anhydrid (Syst. Nr. 2760) (TOIVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **28**, Nr. 11, S. 8; *C.* **1928** II, 39). — *B.* Aus der Säure und Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben Phoronsäureanhydrid (T.). — F: 33°.

4. ***4-Oxo-2.2-diäthyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), β.β-Diäthyl-β-acetonyl-isobernsteinsäure, β.β-Diäthyl-γ-acetyl-α-carboxy-buttersäure*** $C_{11}H_{18}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch ca. 40stdg. Erhitzen von 2-Oxy-2-methyl-4.4-diäthyl-5-cyanpiperidon-(6) mit verd. Kalilauge (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1918). — Krystalle (aus Chloroform-Äthylbromid). F: 97°. — Liefert beim Erhitzen das Dilacton

O——————CO
$CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH$ (Syst. Nr. 2760) und β.β-Diäthyl-γ-acetyl-buttersäure.
O——————CO

Semicarbazon $C_{12}H_{21}O_5N_3$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 158° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1918).

β.β-Diäthyl-β-acetonyl-isobernsteinsäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Äthyljodid in absol. Alkohol (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1919). — Kp_{12}: 167°. $D_4^{17,6}$: 1,0405. $n_D^{17,6}$: 1,4555.

Semicarbazon $C_{16}H_{29}O_5N_3$ = $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 88° (QUDRAT-I-KHUDA, *Soc.* **1929**, 1919).

10. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_5$.

1. ***3-Methyl-2-[γ-oxo-butyl]-pentan-dicarbonsäure-(1.5), γ-Methyl-β-[γ-oxo-butyl]-pimelinsäure, 7-Oxo-3-methyl-4-carboxymethyl-octan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{20}O_5$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dihydrozingiberen (Syst. Nr. 461) bei Einw. von Ozon in Tetrachlorkohlenstoff und Behandeln des entstandenen Ozonids mit Permanganat in wäßr. Aceton; wurde

nicht vollkommen rein erhalten (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **468**, 161). — Beim Behandeln mit Brom in Natronlauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit Methanol und konz. Schwefelsäure entsteht 3-Methyl-hexan-dicarbonsäure-(1.6)-essigsäure-(4)-trimethylester.

Dimethylester $C_{14}H_{24}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der freien Säure beim Kochen mit 15%iger methylalkoholischer Schwefelsäure (RUZICKA, VAN VEEN, *A.* **468**, 161). — $Kp_{0,3}$: 145—150°.

2. ***4-Oxo-3.7-dimethyl-octan-dicarbonsäure-(1.3), α-Methyl-α-isocaproyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{20}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{28}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Isocaproyl-propionsäure-äthylester mit β-Jod-propionsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* **9**, 857). — Kp_{11}: 170—180°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure γ-Isocaproyl-valeriansäure.

11. 7-Oxo-tetradecan-dicarbonsäure-(1.14) $C_{16}H_{28}O_5 = HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Cyclohexadecandion-(1.9) mit 1 Mol Benzaldehyd durch Ozonisierung in Eisessig und darauffolgende Oxydation mit Chromessigsäure (RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **11**, 503). — Krystalle (aus Äther). F: 109—110°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink in siedender konzentrierter Salzsäure unter Durchleiten von Chlorwasserstoff Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14).

Dimethylester $C_{18}H_{32}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der freien Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **11**, 503). — Krystalle (aus Petroläther). F: 45°. $Kp_{0,3}$: 180—190°.

12. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{30}O_5$.

1. ***3-Oxo-pentadecan-dicarbonsäure-(1.15)*** $C_{17}H_{30}O_5 = HO_2C \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 823). *B.* Zur Bildung aus Chaulmoograsäure durch Oxydation mit Permanganat (H 3, 823) vgl. a. SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2732; PERKINS, *Am. Soc.* **48**, 1715, 1723; P., CRUZ, *Am. Soc.* **49**, 1077. — Krystalle (aus verd. Essigsäure + Äther). F: 126° (P.).

Dimethylester $C_{19}H_{34}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 823). F: 67° (PERKINS, *Am. Soc.* **48**, 1724).

2. ***8-Oxo-pentadecan-dicarbonsäure-(1.15)*** $C_{17}H_{30}O_5 = HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Azelainsäure-monoäthylester mit Eisenpulver auf 283—290° und nachfolgenden Kochen mit 20%iger Salzsäure, neben anderen Produkten (RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **11**, 504). Durch Oxydation von Zibetol (RUZICKA, SCHINZ, SEIDEL, *Helv.* **10**, 705) oder Zibeton (R., *Helv.* **9**, 240; R., SCH., S.) mit Permanganat in wäßrig-benzolischer Emulsion. — Krystalle (aus Methanol, Benzol oder Äther + Chloroform). F: 115—116° (R., Mitarb.). — Liefert in verd. Natronlauge mit überschüssigem Kaliumpermanganat Korksäure als Hauptprodukt sowie Bernsteinsäure und Adipinsäure (R.). Das Thoriumsalz liefert bei der thermischen Zersetzung im Vakuum Cyclohexadecandion-(1.9), Cyclooctanon und andere Produkte (RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **11**, 506). — Mononatriumsalz. In Wasser schwerer löslich als das Dinatriumsalz (R., Mitarb.). — Dinatriumsalz. Sehr schwer löslich in Alkohol (R., Mitarb.).

Dimethylester $C_{19}H_{34}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der freien Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (RUZICKA, SCHINZ, SEIDEL, *Helv.* **10**, 705; R., Mitarb., *Helv.* **11**, 505). — Blättchen (aus Petroläther). F: 57—59° (R., Mitarb.), 60° (R., SCH., S.).

13. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{32}O_5$.

1. ***4-Oxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)*** $C_{18}H_{32}O_5 = HO_2C \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$. Diese Konstitution besitzt die von BARROWCLIFF, POWER (*Soc.* **91** [1907], 575) als 3-Oxo-2-methyl-pentadecan-dicarbonsäure-(1.15) beschriebene Verbindung (H 823) (SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2730). — *B.* Zur Bildung nach BARROWCLIFF, POWER (*Soc.* **91**, 575) vgl. a. SHRINER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2737. — Krystalle (aus Essigester). F: 125—126° (SH., A.). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16) (SH., A.).

2. *3-Oxo-2-methyl-pentadecan-dicarbonsäure-(1.15)* $C_{18}H_{32}O_5$ = $HO_2C\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 823). Die von BARROWCLIFF, POWER (*Soc.* 91 [1907], 575) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist 4-Oxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16).

14. **9-Oxo-octadecan-dicarbonsäure-(1.18)** $C_{20}H_{36}O_5$ = $HO_2C\cdot[CH_2]_9\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Cycloeikosandion-(1.11) und 1 Mol Benzaldehyd durch Ozonisierung in Eisessig und darauffolgende Oxydation mit Chromessigsäure (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* 11, 676). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender konzentrierter Salzsäure Octadecan-dicarbonsäure-(1.18).

Dimethylester $C_{22}H_{40}O_5$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot[CH_2]_9\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einwirkung von methylalkoholischer Schwefelsäure auf die freie Säure (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* 11, 676). — Blättchen (aus Methanol). F: 59—60°.

15. **10-Oxo-eikosan-dicarbonsäure-(1.20)** $C_{22}H_{40}O_5$ = $HO_2C\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Cyclodokosandion-(1.12) und Benzaldehyd durch Ozonisierung in Eisessig und darauffolgende Oxydation mit Chromessigsäure (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* 11, 684). — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender konzentrierter Salzsäure Eikosan-dicarbonsäure-(1.20) (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* 11, 684).

Dimethylester $C_{24}H_{44}O_5$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 68—70°; $Kp_{0,5}$: ca. 240° (RUZICKA, STOLL, SCHINZ, *Helv.* 11, 684).

16. **14-Oxo-oktakosan-dicarbonsäure-(1.28)** $C_{30}H_{56}O_5$ = $HO_2C\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot[CH_2]_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Cyclotriakontandion-(1.16) und 1 Mol Benzaldehyd bei Einw. von Ozon in Eisessig und Erwärmen des Reaktionsprodukts oder durch Nachoxydation desselben mit Chromessigsäure (RUZICKA, Mitarb., *Helv.* 11, 510). — Krystalle (aus Essigester). F: 101—103°. — Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure Oktakosan-dicarbonsäure-(1.28). [GERISCH]

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_4H_2O_5$.

1. *Trioxopropancarbonsäure, Trioxobuttersäure* $C_4H_2O_5$ = $OHC\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

γ.γ-Diäthoxy-β-oxo-α-oximino-buttersäure-äthylester, γ.γ-Diäthoxy-α-oximino-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{17}O_6N$ = $(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zugabe von Schwefelsäure zu einer Mischung aus γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäure-äthylester (S. 464) und Natriumnitrit-Lösung bei 0° (RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* 47, 2998). — Nicht rein erhalten. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Verkohlung.

β-Isonitro-α.γ-dioximino-butyronitril (Pericyanilsäure) $C_4H_4O_4N_4$ = $HO\cdot N:CH\cdot C(:NO\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$ ist desmotrop mit β-Nitro-α.γ-dioximino-butyronitril, S. 464.

Pericyanilsäure-trimethyläther $C_7H_{10}O_4N_4$ = $CH_3\cdot O\cdot N:CH\cdot C(:NO\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Pericyanilsäure durch Einw. von überschüssigem Diazomethan in Methanol + Äther (WIELAND, KITASATO, *A.* 475, 65). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Pericyanilsäure-triacetat $C_{10}H_{10}O_7N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C(:NO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Pericyanilsäure mit Acetanhydrid (WIELAND, KITASATO, *A.* 475, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (Zers.).

2. *Oxoäthylendicarbonsäure, Ketendicarbonsäure, Carbonylmalonsäure* $C_4H_2O_5$ = $OC:C(CO_2H)_2$.

β-Oxy-β-äthoxy-α.α-dicyan-äthylen, [Oxy-äthoxy-methylen]-malonitril (?) $C_6H_6O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C(OH):C(CN)_2$ (?). Zur Konstitution vgl. SCHENCK, FINKEN, *A.* 462, 162. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Malonitril und Cyanameisensäureäthylester in Alkohol bei Einw. von Kaliumäthylat unter Kühlung (SCH., F., *A.* 462, 170). — Die Salze geben mit Eisen(III)-chlorid und Salzsäure himbeerrote Färbungen. — $KC_6H_5O_2N_2$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — **Silbersalz.** Leicht löslich in Ammoniak.

2. 4-Oxo-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.3), α-Formyl-glutaconsäure $C_6H_6O_5$ = $HO_2C·CH:CH·CH(CO_2H)·CHO$.

α-[Aminoformyl-iminomethyl]-glutaconsäure-diäthylester bzw. **α-Ureidomethylen-glutaconsäure-diäthylester** $C_{11}H_{16}O_5N_2$ = $C_2H_5·O_2C·CH:CH·CH(CO_2·C_2H_5)·CH:N·CO·NH_2$ bzw. $C_2H_5·O_2C·CH:CH·C(CO_2·C_2H_5):CH·NH·CO·NH_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf eine Lösung von Harnstoff und Natrium-formylessigsäure-äthylester (DAVIDSON, BAUDISCH, *Am. Soc.* **48**, 2380 Anm. 10). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206—208°. — Löst sich beim Erhitzen mit verd. Alkalilauge unter Bildung von Uracil-[β-acrylsäure]-(5).

3. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_5$.

1. ***1-Oxo-penten-(3)-dicarbonsäure-(1.4), α-Methyl-γ-oxal-crotonsäure*** bzw. ***1-Oxy-pentadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4), α'-Oxy-α-methyl-muconsäure*** $C_7H_8O_5$ = $HO_2C·CO·CH_2·CH:C(CH_3)·CO_2H$ bzw. $HO_2C·C(OH):CH·CH:C(CH_3)·CO_2H$. *B.* Man erhitzt 3-Methyl-pyron-(2)-carbonsäure-(6) (Syst. Nr. 2619) mit überschüssiger 5%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 1331). — F: 226°. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine tiefschwarze Färbung. — Natriumsalz. Gelbe Krystalle.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_5$ = $C_2H_5·O_2C·CO·CH_2·CH:C(CH_3)·CO_2·C_2H_5$ bzw. $C_2H_5·O_2C·C(OH):CH·CH:C(CH_3)·CO_2·C_2H_5$. *B.* Durch Einw. einer Suspension von Kaliumäthylat in Äther auf ein Gemisch von Oxalsäurediäthylester und sterisch nicht einheitlichem α.β-Dimethyl-acrylsäure-äthylester (Kp_{20}: 54—60°), der durch Behandlung von α-Oxy-α-methyl-buttersäure-äthylester mit Phosphortrichlorid und anschließendes Erhitzen auf dem Dampfbad oder durch Erhitzen von α-Brom-α-methyl-buttersäure-äthylester mit Diäthylanilin erhalten wird (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 1325, 1331). — Prismen. F: 91—92°. Leicht löslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. Löst sich in überschüssiger verdünnter Alkalilauge und in heißer Soda-Lösung mit gelber Farbe und fällt auf Zusatz von Säuren wieder unverändert aus. — Geht beim Kochen mit Salzsäure in 3-Methyl-pyron-(2)-carbonsäure-(6) (Syst. Nr. 2619) über. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine tiefschwarze Färbung. — Kaliumverbindung. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

2. ***4-Oxo-2-methyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4), β-Methyl-γ-oxal-crotonsäure*** bzw. ***4-Oxy-2-methyl-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4), α'-Oxy-β-methyl-muconsäure*** $C_7H_8O_5$ = $HO_2C·CO·CH_2·C(CH_3):CH·CO_2H$ bzw. $HO_2C·C(OH):CH·C(CH_3):CH·CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methyl-pyron-(2)-carbonsäure-(6) oder ihrem Äthylester mit 30%iger Natronlauge (HIGGINBOTHAM, LAPWORTH, *Soc.* **123**, 1329). — Gelbe Krystalle. F: 162—163° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Äther, noch schwerer in Benzol und Chloroform. — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure oder Acetanhydrid wieder in 4-Methyl-pyron-(2)-carbonsäure-(6) über.

3. ***α-Oxo-β.β-diacetyl-propionsäure, Diacetyl-brenztraubensäure, ms-Oxal-acetylaceton, Acetylacetonoxalsäure*** $C_7H_8O_5$ = $(CH_3·CO)_2CH·CO·CO_2H$.

α.α-Dioxy-β.β-diacetyl-brenztraubensäure-äthylester $C_9H_{14}O_6$ = $(CH_3·CO)_2CH·C(OH)_2·CO_2·C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf die Natriumverbindung des Acetonoxalsäure-äthylesters in Äther bei Zimmertemperatur (FAVREL, CHRZ, *Bl.* [4] **41**, 1604). Man behandelt Natrium-acetylaceton mit Äthoxalylchlorid in Äther bei Zimmertemperatur (F., CH.). — Erstarrt bei 0° zu Krystallen. F: 2—3°. Kp_{20-25}: 127—129°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Bei der Einw. von Benzoldiazoniumhydroxyd in essigsaurer Lösung bei 0° erhält man β-Benzolazo-β-acetyl-brenztraubensäure-äthylester (Syst. Nr. 2056).— Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung, mit Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag.

4. 3-Oxo-hepten-(1)-dicarbonsäure-(1.5) $C_9H_{12}O_5$ = $HO_2C·CH:CH·CO·CH_2·CH(C_2H_5)·CO_2H$. Diese Konstitution kommt der H 828 beschriebenen Butyrofuronsäure zu (CARTER, *Am. Soc.* **50**, 2300). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 149—150°. Löslich in Wasser, Alkohol, heißem Chloroform, Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 195—200° je nach Mengenverhältnissen und Reaktionsdauer α-Äthyl-pimelinsäure oder sehr geringe Mengen 3-Oxo-heptan-dicarbonsäure (1.5); die von TÖNNIES (*B.* **12**, 1200) bei dieser Reaktion erhaltene Säure $C_9H_{16}O_4$ (F: 117—118°) konnte nicht beobachtet werden.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

3-Oxo-pentadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.5), Divinylketon-β.β'-dicarbonsäure $C_7H_6O_5 = CO(CH:CH \cdot CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_9H_{10}O_5 = CO(CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 829). Absorptionsspektrum in Chloroform: STOBBE, FÄRBER, *B.* **58**, 1551.

Polymerer Dimethylester $(C_9H_{10}O_5)_2$ (H 829). Ist auf Grund der kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung in Äthylenbromid als dimerer Dimethylester zu formulieren (STOBBE, FÄRBER, *B.* **58**, 1551).

Diäthylester (H 829; E I 288). Absorptionsspektrum in Chloroform: STOBBE, FÄRBER, *B.* **58**, 1551. — Gibt bei Sonnenbestrahlung zunächst ein grüngelbes Öl, nach längerer Zeit ein gelbbraunes Harz (ST., F.).

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Dioxoäthandicarbonsäure, Dioxobernsteinsäure $C_4H_2O_6 = HO_2C \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ und **1.1.2.2-Tetraoxy-äthan-dicarbonsäure-(1.2), Tetraoxybernsteinsäure, Dioxyweinsäure** $C_4H_6O_8 = HO_2C \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ (H 830; E I 288). *B.* Beim 1—2tägigen Aufbewahren einer gekühlten wäßr. Lösung von Dinitroweinsäure (S. 328), neben Tartronsäure und Oxalsäure (LACHMAN, *Am. Soc.* **43**, 579). Das Dinatriumsalz erhält man bei der analogen Behandlung von dinitroweinsaurem Natrium in neutraler oder schwach saurer Lösung (L., *Am. Soc.* **43**, 2094) oder bei der Zersetzung von Dinitroweinsäure mit wäßr. Natriumacetat-Lösung unter Kühlung (CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* **1927**, 1324). Bei der Elektrolyse von d-Weinsäure in alkal. Lösung an Kupfer-, Silber- oder Eisenanoden, neben anderen Produkten (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, 146; *C.* **1922** III, 869). — Die *Darstellung* aus Dioxymaleinsäure und Brom in Eisessig nach FENTON (H 831) ergibt bei Anwendung von wasserfreiem Ausgangsmaterial und Zersetzung des intermediär entstandenen Dibromids mit der theoretischen Menge Wasser fast quantitative Ausbeuten (OKATOW, Ж. **60**, 664; *C.* **1928** II, 1699). — F: 110° (Zers.) (O.). — Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation von Hypophosphit durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen: WIELAND, FRANKE, *A.* **475**, 12.

Bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 65° bilden sich neben anderen Produkten geringe Mengen Oxalsäure (MAXTED, *Soc.* **1926**, 2182). Bei der Oxydation mit Natriumhypojodit-Lösung entsteht Mesoxalsäure (HATCHER, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **20** III, 334; *C.* **1927** II, 1815). Kohlendioxyd-Bildung aus Dioxyweinsäure durch Einw. von Eisensalzen auf die wäßr. Lösung bei 20° in Gegenwart und Abwesenheit von Sauerstoff: WIELAND, FRANKE, *A.* **464**, 153. Oxydiert man Dioxyweinsäure mit Kaliumpermanganat, so erhält man in alkal. Lösung 2 Mol Oxalsäure, in saurer Lösung Kohlendioxyd (HA.). Liefert beim Behandeln mit schwacher Alkalilauge überwiegend Tartronsäure und geringe Mengen Oxalsäure und Glyoxylsäure, beim Erwärmen mit stärkerer Alkalilauge beträchtliche Mengen Oxalsäure (LACHMAN, *Am. Soc.* **43**, 2093). Beim Kochen von dioxyweinsaurem Natrium mit Na_2SO_3-Lösung entsteht das Dinatriumsalz der Rhodizonsäure (Syst. Nr. 847) (HOMOLKA, *B.* **54**, 1396; Höchster Farbw., D.R.P. **371145**; *C.* **1923** IV, 53; *Frdl.* **14**, 434). Die beim Erhitzen von 1 Mol dioxyweinsaurem Natrium mit 2 Mol o-Phenylendiamin in Wasser auf 90° entstehende Lösung gibt beim Behandeln mit 1 Mol konz. Salzsäure Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3)-dicarbonsäure-o-phenylendiamid (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4146), mit 4 Mol konz. Salzsäure das o-Phenylendiaminsalz der Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3), beim Sättigen mit Chlorwasserstoff freie Chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3) (CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* **1929**, 647). Das Kaliumsalz gibt beim Kochen mit 6-Chlor-3.4-diamino-toluol in 20%igem Alkohol und Ansäuern mit Salzsäure 7-Chlor-6-methyl-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3) (MORGAN, CHALLENOR, *Soc.* **119**, 1540).

N=C—CO·NH
N=C—CO·NH

Dioxyweinsäure gibt beim Versetzen mit Phenol und Schwefelsäure eine gelbliche, rotbraun werdende Färbung; die Lösung wird auf Alkalizusatz vorübergehend blau (FENTON, BARR, *Pr. Cambridge phil. Soc.* **14** [1908], 387). Über weitere charakteristische Farbreaktionen vgl. F., B.; SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, 50; *C.* **1922** III, 868. — $Na_2C_4H_4O_8$. Enthält nach LACHMAN (*Am. Soc.* **43**, 2094) im lufttrockenen Zustand entgegen der Angabe

von FENTON (*Soc.* 73, 475) 2 H_2O (vgl. a. JOHNSON, *J. Soc. chem. Ind.* **40** [1921], 176 T). Löslichkeit in Wasser bei 0° und 10°: OKATOW, Ж. **60**, 664; *C.* **1928** II, 1699.

Bis-[4-brom-phenylhydrazon] $C_{16}H_{12}O_4N_4Br_2$. F: 201° (Zers.) (CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* **1927**, 1327).

Dioxobernsteinsäure-diäthylester $C_8H_{10}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 833; E I 288). *B.* Beim Leiten von Weinsäurediäthylester-Dampf und Sauerstoff über mit Oxyden des Vanadiums oder Urans überzogene Tonscherben oder Aluminiumstücke bei 300° und 50 mm Druck (C. H. BOEHRINGER Sohn, D.R.P. 447838; *C.* **1927** II, 1897; *Frdl.* **15**, 382).

Oxo-oximino-bernsteinsäure-diäthylester, Oximinooxalessigsäure-diäthylester $C_8H_{11}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von Methylnitrit in eine alkoh. Lösung von 1 Mol Oxalessigester und 1 Mol Natriumäthylat bei 20—30° (RICCA, *G.* **57**, 276). — Beim Kochen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure bilden sich Cyanwasserstoffsäure und Kohlendioxyd.

Dioximinobernsteinsäure-mononitril, α.β-Dioximino-β-cyan-propionsäure, Cyanglyoxim-carbonsäure $C_4H_3O_4N_3 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Epicyanilsäure oder β-Epicyanilsäure (s. u.) beim Behandeln mit salpetriger Säure (WIELAND, KITASATO, *A.* **475**, 71). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 98°. — Liefert beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad Cyanglyoxim (S. 463).

α.β-Dioximino-β-cyan-propionhydroxamsäure, Epicyanilsäure $C_4H_4O_4N_4 = NC\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bzw. desmotrope Formen.

a) Höherschmelzende Form, α-Epicyanilsäure. Zur Konstitution vgl. WIELAND, KITASATO, *A.* **475**, 59. — *B.* Aus Pericyanilsäure (S. 464) beim Erwärmen mit Anilinhydrochlorid in Wasser oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 10° (W., K., *A.* **475**, 70). — Nadeln (aus Wasser). F: 170° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in die niedrigerschmelzende Form über. Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid 4-Oxy-3-[oximino-cyanmethyl]-furazan (Anhydroepicyanilsäure). Durch Einw. von salpetriger Säure erhält man Dioximino-bernsteinsäuremononitril (s. o.). Bei der Einw. von Eisen(III)-chlorid-Lösung entsteht eine kirschrote Färbung, die gegen Salzsäure ziemlich beständig ist.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Epicyanilsäure. Zur Konstitution vgl. WIELAND, KITASATO, *A.* **475**, 59. — *B.* Aus Pericyanilsäure (S. 464) (W., *A.* **444**, 27; vgl. W., K., *A.* **475**, 72) oder aus α-Epicyanilsäure (W., K., *A.* **475**, 72) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure. — Krystalle (aus Wasser). F: 162° (Zers.) (W.). — Bei der Einw. von salpetriger Säure auf die wäßr. Lösung entsteht Dioximinobernsteinsäure-mononitril (W., K., *A.* **475**, 72). Liefert beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad Cyanglyoxim (S. 463) (W., K., *A.* **475**, 72). — Gibt mit Eisen(III)-chlorid in wäßr. Lösung eine braunrote Färbung (W., K., *A.* **475**, 58).

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_6$.

1. ***2.3-Dioxo-butan-dicarbonsäure-(1.4), β.β'-Dioxo-adipinsäure, Oxalyldiessigsäure, Ketipinsäure*** $C_6H_6O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Ketipinsäure-diäthylester $C_{10}H_{14}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 834). Zur Bildung aus Oxalester und Essigester (H 835) vgl. FRANZEN, SCHMITT, *B.* **58**, 224. — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge auf dem Wasserbad Essigsäure, Citronensäure, wenig Oxalsäure und andere Produkte (F., SCH.). Beim Erwärmen mit Aluminiumamalgam in Äther entsteht β.β'-Dioxy-adipinsäure-diäthylester (PANKOKE, *A.* **441**, 189).

2. ***1.3-Dioxo-butan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Oxo-α-acetyl-bernsteinsäure, Acetyloxalessigsäure, α-Oxal-acetessigsäure*** $C_6H_6O_6 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Acetyloxalessigsäure-diäthylester, α-Äthoxalyl-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 836). *B.* Bei der Ozonspaltung von 2-Methyl-cyclopropen-(1)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (FEIST, *A.* **436**, 152; GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 356; vgl. G., I., TH., *Soc.* **127**, 462; KON, NANJI, *Soc.* **1932**, 2558). — $C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. Kp_{17}: ca. 120° (Zers.) (F.). Löslich in Alkalilaugen (G., I., TH., *Soc.* **123**, 356).

β-Imino-α-äthoxalyl-buttersäure-äthylester bzw. β-Amino-α-äthoxalyl-crotonsäure-äthylester $C_{10}H_{15}O_5N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 289). Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entstehen nicht die von BENARY, REITER, SOENDEROP (*B.* **50**, 80; E I 289) angegebenen Verbindungen, sondern 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-äthylester-(4)-phenylhydrazid-(5) (E I **25**, 548) (BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2159).

* **α-Oxo-γ-imino-β-cyan-n-valeriansäure** bzw. **α-Oxy-γ-imino-β-cyan-propylidenessigsäure** $C_6H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2H$ bzw. $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot C(CN):C(OH) \cdot CO_2H$, **„Diacetonitril-C-oxalsäure"**. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen des Amids (s. u.) mit Wasser (BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2164) oder beim Aufbewahren von 4.5-Dioxo-2-imino-3-[α-imino-äthyl]-tetrahydrofuran (?) (Syst. Nr. 2503) in wäßr. Ammoniak (B., SCH.). — Gelbliche, sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser oder mit Mineralsäuren 4.5-Dioxo-2-imino-3-[α-imino-äthyl]-tetrahydrofuran (?). — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung. $NH_4C_6H_5O_3N_2 + H_2O$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Prismen (aus verd. Alkohol). Verkohlt bei 180—220°. — Kupfersalz. Grün. — $AgC_6H_5O_3N_2$.

Äthylester, „C-Äthoxalyl-diacetonitril" $C_8H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von Äthoxalylchlorid zu einer Lösung von Diacetonitril (S. 424) in absol. Äther in Gegenwart von Pyridin unter Kühlung (BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2161). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114° bis 115°. Ist in reinem Zustand unverändert haltbar. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. — Liefert beim Schütteln mit Natronlauge, Barytwasser, Soda-Lösung oder besser mit konz. Salzsäure 4.5-Dioxo-2-imino-3-[α-imino-äthyl]-tetrahydrofuran (?) (Syst. Nr. 2503). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad entsteht 1-Phenyl-3-methyl-4-cyanpyrazol-carbonsäure-(5)-phenylhydrazid.

Amid, Diacetonitril-C-oxalsäureamid $C_6H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot C(:NH \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf den Äthylester (BENARY, SCHMIDT, *B.* **54**, 2162). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf 4.5-Dioxo-2-imino-3-[α-imino-äthyl]-tetrahydrofuran (?) (Syst. Nr. 2503) (B., SCH.). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt bei 195°. Schwer löslich in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Aufbewahren mit 1 n-Alkalilauge unter Bildung von Ammoniak und Oxalsäure gespalten. Beim Stehenlassen mit konz. Salzsäure erhält man 4.5-Dioxo-2-imino-3-[α-imino-äthyl]-tetrahydrofuran (?). Liefert mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-carbonsäure-(5)-phenylhydrazid; beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht α.γ-Bis-phenylhydrazono-β-cyan-n-valeriansäureamid.

3. ***3.4-Dioxo-butan-dicarbonsäure-(1.2), Glyoxylbernsteinsäure*** $C_6H_6O_6 = OHC \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Diäthoxyacetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_7 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäure-äthylester mit Chloressigsäureäthylester in Äther oder absol. Alkohol bei Gegenwart von Kaliumjodid (RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 3000). Durch Behandeln von Diäthoxyessigsäureäthylester mit Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat-Lösung bei 80° (R., J.). — Gelbes Öl. Kp_3: 156°. n_D^{21}: 1,4370. — Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser Bernsteinsäure und wenig β-Glyoxyl-propionsäure; letztgenannte Verbindung entstand ebenfalls in geringer Menge beim Erhitzen des Esters mit 10%iger Schwefelsäure oder 2 n-Natronlauge auf 100°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_6$.

1. ***2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3), β-Oxo-α-acetyl-glutarsäure, Acetylaceton-ms.ω-dicarbonsäure*** $C_7H_8O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-(3) $C_9H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2tägigem Aufbewahren von 2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester mit 3%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (MAŁACHOWSKI, *Roczniki Chem.* **6**, 25; *C.* **1926** II, 2906). Neben 2.4-Dioxo-pentan-carbonsäure-(1)-äthylester beim Erwärmen von 2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid (Syst. Nr. 2503) mit Alkohol auf 70° (M., *Roczniki Chem.* **6**, 30, 38; *C.* **1926** II, 2908). — Prismen (aus Benzol). F: 96—98° (Zers.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Diacetylessigsäure-äthylester über. Liefert beim Lösen in 4 Tln. konz. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Eis 4.6-Dioxo-2-methyl-5.6-dihydro-1.4-pyran-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 2620). — Gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine orangerote Färbung.

2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester $C_{11}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2.6-Dimethyl-pyron-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Kaliumsalz des Acetondicarbonsäure-diäthylesters in äther. Suspension (MAŁACHOWSKI, *Roczniki Chem.* **6**, 24; *C.* **1926** II, 2906). — Öl. Kp_8: 120—122° (Zers.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Acetondicarbonsäure-diäthylester. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine kirschrote Färbung. — Kupfersalz. Violette Blättchen (aus Benzol). F: 124,5—125,5°.

2. ***1.5-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Bis-[β-oxo-äthyl]-malonsäure*** $C_7H_8O_6$ = $(OHC\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf Diacetalylmalonsäure-diäthylester (s. u.) unterhalb 30° (PERKIN, PINK, *Soc.* **127**, 193). — Prismen (aus Wasser). F: 122° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. — Durch Erhitzen im Rohr auf 180° erhält man 1.5-Dioxo-pentan-carbonsäure-(3). Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht Propan-tetracarbonsäure-(1.2.2.3). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Natriumdicarbonat-Lösung unter Kühlung das Dilacton der Bis-[β-oxy-äthyl]-malonsäure $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 & & CH_2\cdot CH_2 \\ | & >C< & | \\ O\cdot CO & & CO\cdot O \end{matrix}$ (Syst. Nr. 2760). — Das Bis-[4-nitro-phenyl-hydrazon] schmilzt bei 156° (Zers.).

Bis-[β.β-diäthoxy-äthyl]-malonsäure, Diacetalylmalonsäure $C_{15}H_{28}O_8$ = $[(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2]_2C(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester durch Kochen mit methylalkoholischer Bariumhydroxyd-Lösung (PERKIN, PINK, *Soc.* **127**, 192). — Viscoser Sirup. — $BaC_{15}H_{26}O_8$. Gelblich. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Bis-[β-oxo-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_6$ = $(OHC\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von verd. Salzsäure auf Diacetalylmalonsäure-diäthylester (s. u.) (PERKIN, PINK, *Soc.* **127**, 193). — Kp_{18}: 174—178°. — Das Bis-[4-nitro-phenylhydrazon] schmilzt bei 170°.

Diacetalylmalonsäure-diäthylester $C_{19}H_{36}O_8$ = $[(C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2]_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen der Kaliumverbindung des Acetalylmalonsäure-diäthylesters mit Bromacetal im Autoklaven auf ca. 200° (PERKIN, PINK, *Soc.* **127**, 192). — Viscoses Öl. Kp_{18}: 192° bis 196°. D_{4}^{20}: 1,031. — Liefert bei der Einw. von verd. Salzsäure Bis-[β-oxo-äthyl]-malonsäure-diäthylester, bei der Einw. von konz. Salzsäure Bis-[β-oxo-äthyl]-malonsäure. Beim Kochen mit methylalkoholischer Bariumhydroxyd-Lösung entsteht Diacetalylmalonsäure.

3. ***2.4-Dioxo-pentan-dicarbonsäure-(3.3), Diacetylmalonsäure, Acetylaceton-ms.ms-dicarbonsäure*** $C_7H_8O_6$ = $(CH_3\cdot CO)_2C(CO_2H)_2$.

Diacetylmalonsäure-diäthylester $C_{11}H_{16}O_6$ = $(CH_3\cdot CO)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 838). Reaktion mit l-Menthol in Gegenwart von sehr kleinen Mengen Natrium bei 90°: SHIMOMURA, COHEN, *Soc.* **121**, 2054.

4. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_6$.

1. ***2.5-Dioxo-hexan-dicarbonsäure-(1.6), Succinyldiessigsäure*** $C_8H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 14). — Prismen (aus Aceton + Benzol). F: 117° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Zersetzt sich beim Schmelzpunkt unter Bildung von Acetonylaceton und Kohlendioxyd. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine rote Färbung.

Succinyldiessigsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_6$ = $[-CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz des Acetondicarbonsäure-monoäthylesters durch elektrolytische Oxydation in schwach oxalsaurer Lösung an einer Platin-Anode bei Temperaturen zwischen —5° und +5° (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 11; W., D.R.P. 300672; *C.* **1920** II, 338; *Frdl.* **13**, 848). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 46—47° (W., PF.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (W., PF.). — Liefert beim Behandeln mit Natrium oder Natriumäthylat innermolekulare Kondensationsprodukte; beim Auflösen in 10%iger Natronlauge entsteht das Natriumsalz des [3-Oxo-2-carbäthoxy-cyclopentyliden]-essigsäure-äthylesters (?) (Syst. Nr. 1137) (W., PF.). Gibt bei gelindem Erwärmen mit Ammoniumacetat Pyrrol-diessigsäure-(2.5)-diäthylester (W., BOMMER, *A.* **422**, 23). Reagiert analog mit Methylamin-acetat in Wasser (W., PF.; W.). — Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine rote Färbung (W., PF.).

2. ***2.5-Dioxo-hexan-dicarbonsäure-(3.4), α.α'-Diacetyl-bernsteinsäure, Diacetbernsteinsäure*** $C_8H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Formen.

Diäthylester, Diacetbernsteinsäureester $C_{12}H_{18}O_6$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 840; E I 290). Nach neueren Untersuchungen von KNORR, KAUFMANN (*B.* **55**, 232) sind die H 840 wiedergegebenen Ansichten über die Anzahl und die Konstitution der desmotropen Formen des Diacetbernsteinsäureesters teilweise zu revidieren. Danach existieren die Formen α_1, α_2, α_3, α_4 und β, während der γ-Ester sich als Gemisch erwiesen hat. Der früher als Enolform angesehene α_3-Ester ist als Stereoisomeres der Diketoform β zu betrachten. Die Annahmen über die Existenz weiterer Isomerer

haben sich nicht bestätigt. Die festen Isomeren sind in reinem Zustand bei Zimmertemperatur beständig (KNORR, KAUFMANN, *B.* **55**, 235), der flüssige α_1-Ester dagegen wandelt sich leicht in die festen Modifikationen um (KAU., *A.* **429**, 259). In Lösung stellt sich mit einer von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängigen Geschwindigkeit (KN., KAU., *B.* **55**, 238; KAU., WOLFF, *B.* **56**, 2526) ein Gleichgewicht ein, wobei in allen Fällen zunächst der α_1-Ester als Zwischenprodukt zu entstehen scheint. Auch die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches ist von der Art des Lösungsmittels abhängig; in stark dissoziierenden Medien sind die Ketoformen, in schwach dissoziierenden die Enolformen bevorzugt (KAU., W., *B.* **56**, 2526). — Die drei Enolformen (α_1, α_2 und α_4) ergeben bei der Ozonspaltung je 1 Mol Oxalsäure (KAUFMANN, WOLFF, *B.* **56**, 2521), die Stärke ihrer Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid entspricht ihrem Enolgehalt (KAU., W., *B.* **56**, 2523), der α_1-Ester reagiert als einziger Diacetbernsteinsäureester mit Brom (KAU., *A.* **429**, 256). Mit Hilfe dieser Reaktionen sind die drei Enolformen auch in Gegenwart der Diketoformen quantitativ bestimmbar (KAU., W., *B.* **56**, 2523). Die Ketoformen (α_3 und β) dagegen sind nur durch die geringere Löslichkeit des β-Esters in einigen Lösungsmitteln zu trennen, eine exakte Bestimmungsmethode fehlt (KAU., W., *B.* **56**, 2526).

a) α_1-Form, Keto-Enol-Form (von KNORR, KAUFMANN als $\alpha_1.\beta$-Form bezeichnet) (H 840; E I 290). Zur Konfiguration vgl. KN., KAU., *B.* **55**, 235. — *Darst.* Eine 1 n-alkoholische Lösung des β-Esters wird 12 Stdn. auf 50° erhitzt, langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt, dann in mit Äther überschichtetes Eiswasser gegossen und rasch durchgeschüttelt. Nach mehrmaligem Waschen mit Eiswasser wird die äther. Lösung getrocknet und der Äther verdampft. Aus dem so erhaltenen Öl krystallisieren in einem Kältegemisch die festen Isomeren größtenteils aus; die verbleibende Flüssigkeit wird so lange mit unterhalb 35° siedendem Petroläther gewaschen, bis die Waschflüssigkeit in Alkohol keine Farbreaktion mit trocknem Eisen(III)-chlorid gibt. Alle Reaktionen sind in mit Salzsäure vorbehandelten Glasgefäßen oder in Quarzgefäßen durchzuführen. Ein so hergestelltes Präparat enthält 96,55% Enol (KAUFMANN, *A.* **429**, 258). Ein weniger reines Produkt erhält man, wenn man β-Ester in 20%iger Natronlauge löst, die Lösung in kalte Schwefelsäure gießt und das abgeschiedene Öl sofort ausäthert (KNORR, *A.* **306** [1899], 363). Der α_1-Ester kann von dem ihn stets begleitenden α_2-Ester durch 20—30maliges Ausschütteln mit Ligroin vollständig getrennt werden (KAU., *A.* **429**, 250). — Die Gleichgewichtsgemische der gelösten Diacetbernsteinsäureester enthalten in Nitromethan 4%, in Alkohol 42%, in Tetrachlorkohlenstoff bei 30° und 76,5° 7%, in Äther bei 30° 30%, in Hexan bei 30° 10%, bei 71,5° 15% α_1-Ester (KAU., WOLFF, *B.* **56**, 2524 ff.).

Reinster α_1-Ester erstarrt unter Umwandlung in die festen Isomeren in Gegenwart von geringen Mengen Alkali, z. B. in Berührung mit nicht vorbehandeltem Glas, häufig auch ohne erkennbaren Grund; weniger reiner, aus dem Natriumsalz gewonnener α_1-Ester ist beständiger (KAUFMANN, *A.* **429**, 259). — Liefert bei der Ozonspaltung Alkohol, $\alpha.\beta$-Dioxobuttersäure und 1 Mol Oxalsäure (KAU., WOLFF, *B.* **56**, 2523). Bei der Titration mit Brom in wasserfreiem Methanol oder Alkohol, am besten in Gegenwart von Natriumbromid, wird 1 Mol Brom verbraucht; die entstandene Bromverbindung macht auf Zusatz von Kaliumjodid 2 Atome Jod frei (KAU., *A.* **429**, 263; *Ar.* **1925**, 48). In Gegenwart von Wasser, z. B. in 95%igem Alkohol, wird der α_1-Ester durch Brom teilweise in Diacetylfumarsäurediäthylester (S. 506) übergeführt (KAU., *A.* **429**, 263). Reine Präparate zeigen entgegen der früheren Angabe von KNORR (*A.* **306**, 370) keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid (KAU., *B.* **55**, 2255). Der α_1-Ester verbraucht bei der Titration mit Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff, Nitromethan, Hexan, Äther und Propionitril im Dunkeln 1 Mol Rhodan (KAU., WOLFF, *B.* **57**, 935). Quantitative Bestimmung neben den Isomeren durch Kombination von Ozonspaltung, Bromtitration und colorimetrischer Messung der Reaktion mit Eisen(III)-chlorid: KAU., W., *B.* **56**, 2523.

b) α_2-Form, Keto-Enol-Form (von KNORR, KAUFMANN als $\alpha_2.\beta$-Ester bezeichnet) (H 840). Zur Konfiguration vgl. KN., KAU., *B.* **55**, 235. — *Darst.* 100 g reinster, fein zerriebener β-Ester werden in trockenem Äther suspendiert, durch Zugabe von 20 cm³ 0,1 n-Natronlauge in Lösung gebracht und über Nacht stehengelassen. Die Lösung wird nun 3mal mit je 50 cm³ Wasser, dann mit 3 cm³ 1 n-Schwefelsäure, schließlich wieder 7—8mal mit je 50 cm³ Wasser gewaschen, 3mal durch eine doppelte Lage alkalifreies Filtrierpapier filtriert und bei möglichst tiefer Temperatur, zuletzt im Vakuum, eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit Eiswasser gekühlt und der zunächst flüssige α_2-Ester vom festen Diketoester abgesaugt. Der α_2-Ester erstarrt erst beim Abkühlen in einer Kältemischung. Alle Operationen sind in alkalifreien Gefäßen auszuführen, staubige oder rauchige Luft ist auszuschließen (AITKEN, Dissert. [Jena 1911], S. 25). — Die Gleichgewichtsgemische der gelösten Diacetbernsteinsäureester enthalten in Tetrachlorkohlenstoff bei 30° und 76,5° ca. 50%, in Hexan bei 30° und 71,5° ca. 48%, in Äther bei 30° 40% und in Alkohol geringe Mengen α_2-Ester (KAUFMANN, WOLFF, *B.* **56**, 2524—2526). — Reagiert nicht mit Brom (KAU., *B.* **55**, 2255) und Rhodan (KAU., WOLFF, *B.* **57**, 935). Bei der Ozonspaltung erhält man Alkohol, $\alpha.\beta$-Dioxo-buttersäure-

äthylester und 1 Mol Oxalsäure (KAU., WOLFF, *B*. **56**, 2523). — Prüfung auf Reinheit: KAUFMANN, *A*. **429**, 254. Zur Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid vgl. KAU., *B*. **55**, 2255. — Quantitative Bestimmung neben den Isomeren durch Kombination von Ozonspaltung, Bromtitration und colorimetrischer Messung der Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid: KAU., W., *B*. **56**. 2523.

c) α_3-Form, Diketoform (von KNORR, KAUFMANN als γ-Ester bezeichnet) (H 841; E I 290). Zur Konstitution vgl. SCHEIBER, HEROLD, *A*. **405** [1914], 312; KNORR, KAUFMANN, *B*. **55**, 233. — *B*. Über die Anwesenheit des α_3-Esters im Gleichgewichtsgemisch der Diacetbernsteinsäureester in Hexan bei 30° vgl. KAU., WOLFF, *B*. **56**, 2524. — Sehr leicht löslich in α_1-Ester; löst sich in Petroläther zu etwa 30% (KAU., *A*. **429**, 257). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoholischer und in alkoholisch-alkalischer Lösung: MORTON, ROGERS, *Soc*. **1926**, 717. — Wird von Ozon in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° und von Brom in Alkohol nicht angegriffen (SCH., H., *A*. **405**, 339).

d) α_4-Form, Dienol-Form (von KNORR, KAUFMANN als α-Ester bezeichnet) (H 841; E I 290). Zur Konfiguration und Konstitution vgl. HAGER, Dissert. [Jena 1910], S. 34; KNORR, KAUFMANN, *B*. **55**, 234. — *B*. Durch Eintragen des Dinatriumsalzes des Diacetbernsteinsäureesters in eiskalte verdünnte Schwefelsäure, sofortiges Ausäthern des öligen Produkts, Trocknen der äther. Lösung über Natriumsulfat und Abdunsten des Äthers in der Kälte im Vakuum (HAGER, Dissert., S. 22). — Krystalle. F: 45° (HA.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Hexan (KN., KAU., *B*. **55**, 234). — Reagiert nicht mit Brom (KAU., *B*. **55**, 2255). Liefert bei der Ozonspaltung in Tetrachlorkohlenstoff Alkohol, Essigsäure, $\alpha.\beta$-Dioxo-buttersäureäthylester und Oxalsäure (KAU., WOLFF, *B*. **56**, 2522). — Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid amethystfarben (KN., KAU., *B*. **55**, 234). Quantitative Bestimmung neben den Isomeren durch Kombination von Ozonspaltung, Bromtitration und colorimetrischer Messung der Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid: KAU., W., *B*. **56**, 2523.

e) β-Form, Diketoform (H 841; E I 290). *B*. Bei der Umsetzung von meso-Dibrombernsteinsäurediäthylester mit Natriumacetessigester in Alkohol unter Kühlung (ING, PERKIN, *Soc*. **125**, 1829). Aus den Gleichgewichtsgemischen der Diacetbernsteinsäureester scheidet sich in Gegenwart von Wasser der β-Ester infolge seiner geringeren Löslichkeit als einziges Produkt ab; in Nitromethan bildet er den überwiegenden Anteil, einen etwas geringeren in Alkoholen, während die Gleichgewichtsgemische in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante, wie Tetrachlorkohlenstoff, Hexan und Äther nur kleine Mengen β-Ester enthalten (KAUFMANN, WOLFF, *B*. **56**, 2526). — F: 92° (MORTON, ROGERS, *Soc*. **1926**, 717). Frisch umkrystallisierter β-Ester zeigt oft niedrigere Schmelzpunkte und lagert sich schneller um als ältere Präparate (KAUFMANN, *A*. **429**, 271). Ist bei 15 mm Druck destillierbar (SEKA, *B*. **57**, 1865 Anm. 12). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in alkoholischer und in alkoholisch-alkalischer Lösung: M., R. — Durch Behandlung mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure bzw. jodhaltiger Jodwasserstoffsäure erhält man Halogenierungsprodukte des Carbopyrotritarsäure-diäthylesters (Syst. Nr. 2595) (TREFILJEW, RASUMOW, Ж. **61**, 703; *C*. **1929** II, 2191; **1931** II, 439).

f) γ-Ester (H 843). Die im Hauptwerk als γ-Ester beschriebene Form vom Schmelzpunkt 68° bzw. 74° hat sich als Gemisch aus α_3-Ester und β-Ester erwiesen (KNORR bei HAGER, Dissert. [Jena 1910], S. 9; KN., KAUFMANN, *B*. **55**, 233).

Salze des Diacetbernsteinsäureesters. $NaC_{12}H_{17}O_6$. Stark hygroskopische Krystalle (aus Äther). F: 69° (HAGER, Dissert. [Jena 1910], S. 42). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — $Na_2C_{12}H_{16}O_6$ (JUST, *B*. **18** [1885], 2636; KNORR, *A*. **293** [1896], 89). — Eisen(III)-salz. *B*. Aus dem Dinatriumsalz und $^2/_3$ Mol wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Alkohol + Äther (KNORR, KAUFMANN, *B*. **55**, 241). Rotbraunes Pulver. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit. Zersetzt sich beim längeren Aufbewahren unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. — $C_{12}H_{16}O_4(O\cdot FeCl_2)_2$. Zur Konstitution vgl. KNORR, KAUFMANN, *B*. **55**, 237. *B*. Aus dem vorangehenden Salz und wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Äther (K., K.). Violettschwarzes Pulver. Zersetzt sich an feuchter Luft. Im verschlossenen Gefäß gut haltbar. Löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Äther, Benzol und Hexan, mit rotvioletter Farbe.

$\alpha.\alpha'$-Bis-bromacetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{16}O_6Br_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_2Br)\cdot CH(CO\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 290). Oxydiert Hydrazin in alkoh. Lösung teilweise unter Stickstoff-Entwicklung (HIRST, MACBETH, *Soc*. **121**, 2175).

5. 2.6-Dioxo-heptan-dicarbonsäure-(3.5), $\alpha.\alpha'$-Diacetyl-glutarsäure, Methylen-bis-acetessigsäure $C_9H_{12}O_6 = HO_2C.CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester, Methylen-bis-acetessigester $C_{13}H_{20}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 844; E I 290). Reduziert ammonia-

kalische Silber-Lösung in der Kälte, verd. Fehlingsche Lösung und alkal. Methylenblau-Lösung in der Siedehitze rasch; Kochen mit verd. Alkali zerstört das Reduktionsvermögen WEST, *J. biol. Chem.* **66**, 66).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$.

1. ***3.6-Dioxo-octan-dicarbonsäure-(1.8), γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure, β.β'-Succinyl-dipropionsäure, Anemonolsäure,*** „Dilävulinsäure" $C_{10}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 844). Identität von γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure und Anemonolsäure: ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1 [1922], 4, 27; *C.* **1922** III, 712. — *B.* Aus Furan-α.α'-dipropionsäure durch Kochen mit konz. Salzsäure (A., F., *Acta phytoch.* 1, 27). Bei der Oxydation von Tetrahydroanemoninsäure mit alkal. Permanganat-Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat (A., F., *Acta phytoch.* 1, 14, 36). Durch Kochen von Dihydroanemonin mit konz. Salzsäure (A., F., *Acta phytoch.* 1, 27, 33). Durch Hydrierung von Anemoninsäure (S. 507) in Gegenwart von Platin (A., *Ar.* **253** [1915], 602). Aus Anemonin (Syst. Nr. 2763) durch Kochen mit Zink und alkoh. Salzsäure und Verseifen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (H. MEYER, *M.* **20** [1899], 636, 640; A.: vgl. A., F., *Acta phytoch.* 1, 27), durch Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in alkal. Lösung (A., F., *Acta phytoch.* 1, 33) oder durch 2—3tägige Einw. von 70%iger Jodwasserstoffsäure (A., F., *Acta phytoch.* 1, 27).

Blättchen (aus Wasser). F: 158° (ASAHINA, *Ar.* **253** [1915], 601; A. FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 27; *C.* **1922** III, 712). — Beim Erhitzen auf 180—190° bildet sich Furan-di-[β-propionsäure]-(2.5) (A., F., *Acta phytoch.* 1, 29). Gibt beim Aufbewahren mit alkoh. Kalilauge Anhydroanemonolsäure $H_2C{<}\begin{matrix}CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \parallel \\ CO-C\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. Nr. 1332) (A., F., *Acta phytoch.* 1, 29). Liefert beim Eindampfen mit verd. Ammoniak das primäre Monoammoniumsalz der Pyrrol-di-[β-propionsäure]-(2.5) (A., F., *Acta phytoch.* 1, 28).

Disemicarbazon der γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure, Anemonolsäure-disemicarbazon $C_{12}H_{20}O_6N_6 = [HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2-]_2$. Krystallpulver. F: 185° (Zers.) (ASAHINA, *Ar.* **253** [1915], 602); A., FUJITA, *Acta phytoch.* 1 [1922], 28). Löslich in Alkalilaugen, sehr schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln (A.; A., F.).

γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure-dimethylester, Anemonolsäure-dimethylester $C_{12}H_{18}O_6 = [CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2-]_2$ (H 845). *B.* Aus dem Silbersalz der Anemonolsäure und Methyljodid (H. MEYER, *M.* **20** [1899], 641). Durch Reduktion von Anemonin mit Zink in wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure (M.). oder mit Natriumamalgam und Eisessig in Methanol auf dem Wasserbad (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* 1, 25; *C.* **1922** III, 712). — Nadeln (aus Äther oder Essigester). F: 98° (A., F.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Benzol (A., F.).

γ.γ'-Dioxo-sebacinsäure-monoäthylester, Anemonolsäure-monoäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Anemonin mit Zink und alkoh. Salzsäure (ASAHINA, *Ar.* **253** [1915], 601). — Blättchen. F: 65°.

2. ***2.6-Dioxo-4-methyl-heptan-dicarbonsäure-(3.5), β-Methyl-α.α'-diacetyl-glutarsäure, α.α'-Äthyliden-bis-acetessigsäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester, α.α'-Äthyliden-bis-acetessigester $C_{14}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Formen (H 846; E I 291). F: 79—80° (WEST, *J. biol. Chem.* **66**, 66). — Reduziert leicht ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte, verd. Fehlingsche Lösung und alkal. Methylenblau-Lösung in der Siedehitze. Durch Kochen mit verd. Alkali wird das Reduktionsvermögen zerstört. [HACKENTHAL]

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. **2.5-Dioxo-hexen-(3)-dicarbonsäure-(3.4), „Diacetylfumarsäure"** $C_8H_8O_6 = HO_2C\cdot C(CO\cdot CH_3){:}C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CO\cdot CH_3){:}C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 849). *B.* Bei der Einw. von Brom auf Diacetbernsteinsäureester in Alkohol in Gegenwart von Wasser unter Kühlung (KAUFMANN, *A.* **429**, 263). — F: 95°.

2. 2.6-Dioxo-hepten-(3)-dicarbonsäure-(3.5), α.γ-Diacetyl-glutaconsäure, Methenyl-bis-acetessigsäure $C_9H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-dimethylester, Methenyl-bis-acetessigsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus trocknem Natriumacetessigsäuremethylester und α-Äthoxymethylen-acetessigsäuremethylester unter Äther bei Zimmertemperatur (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, *B.* **59**, 2966). — F: 85°. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester und 1 Atom Natrium in absol. Alkohol unter Ausschluß von Feuchtigkeit Dimethylxanthophansäure (Formel I oder II; R und $R_1 = CH_3$; Syst. Nr. 1382); verwendet man statt

```
                       OC·CH:CH                                    OC·CH:CH
                        |     |                                     |     |
I.  CH3·CO  >CH·CH:C·CO·C<CO·CH3          II.  CH3·CO  >C:CH·HC·CO·C<CO·CH3
    R·O2C                  CO2·R1               R·O2C                  CO2·R1
```

α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester den entsprechenden Äthylester, so erhält man Äthylmethylxanthophansäure (Formel I oder II; $R = CH_3$; $R_1 = C_2H_5$).

α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-α-methylester-γ-äthylester $C_{12}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form[1]). *B.* Aus Natriumacetessigsäuremethylester und α-Äthoxymethylen-acetessigester analog der vorhergehenden Verbindung (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, *B.* **59**, 2966). — F: 73°. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol α-Äthoxymethylen-acetessigester und 1 Atom Natrium in absol. Alkohol unter Ausschluß von Feuchtigkeit ein Gemisch von Diäthylxanthophansäure (Formel I oder II; R und $R_1 = C_2H_5$; Syst. Nr. 1382) und Äthylmethylxanthophansäure (Formel I oder II; $R = CH_3$; $R_1 = C_2H_5$); bei Verwendung von α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester erhält man unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch von Dimethylxanthophansäure (Formel I oder II; R und $R_1 = CH_3$) und Methyläthylxanthophansäure (Formel I oder II; $R = C_2H_5$; $R_1 = CH_3$).

α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-γ-methylester-α-äthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form[1]). *B.* Aus Natriumacetessigester und α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester analog der vorhergehenden Verbindung (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, *B.* **59**, 2966). — Krystalle. F: 87°. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol α-Äthoxymethylen-acetessigester und 1 Atom Natrium in absol. Alkohol unter Ausschluß von Feuchtigkeit Diäthylxanthophansäure (Formel I oder II; R und $R_1 = C_2H_5$; Syst. Nr. 1382) und Äthylmethylxanthophansäure (Formel I oder II; $R = CH_3$; $R_1 = C_2H_5$); reagiert analog mit α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester unter Bildung eines Gemisches von Dimethylxanthophansäure (Formel I oder II; R und $R_1 = CH_3$) und Methyläthylxanthophansäure (Formel I oder II; $R = C_2H_5$; $R_1 = CH_3$).

α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-diäthylester, Methenyl-bis-acetessigester $C_{13}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 849). Liefert beim Erhitzen in Gegenwart seiner Natriumverbindung oder von Natriumacetessigester 1.6-Dimethyl-2 (oder 4)-acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(4.7 oder 2.7)-diäthylester (FEIST, JANSSEN, CHEN, *B.* **60**, 200, 204, 205). Bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol α-Äthoxymethylen-acetessigester und 1 Atom Natrium in absol. Alkohol unter Ausschluß von Feuchtigkeit bildet sich Diäthylxanthophansäure (Formel I oder II; R und $R_1 = C_2H_5$; Syst. Nr. 1382); reagiert analog mit α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester unter Bildung von Methyläthylxanthophansäure (Formel I oder II; $R = C_2H_5$; $R_1 = CH_3$) (FEIST, DELFS, LANGENKAMP, *B.* **59**, 2967).

3. 3.6-Dioxo-octen-(1)-dicarbonsäure-(1.8), Anemoninsäure $C_{10}H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* **1**, 9, 30; *C.* **1922** III, 712.

a) ***Niedrigerschmelzende Form, α-Anemoninsäure*** $C_{10}H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Anemonin (s. untenstehende Formel; Syst. Nr. 2763) mit Alkalilauge oder Barytwasser (LÖWIG, WEIDMANN, *A.* **32** [1839], 276; BECKURTS, *Ch. Z.* **9** [1885], 1430; *Ar.* **230** [1892], 198; ASAHINA, *Ar.* **253** [1915], 597; vgl. a. H. MEYER, *M.* **17** [1896], 286; **20** [1899], 645). Aus δ-Furfuryl-lävulinsäure beim Behandeln mit Bromwasser und nachfolgendem Erwärmen mit Silberoxyd auf 70° (FUJITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1923**, Nr. 492, 10; *C.* **1923** III, 23). — *Darst.* Man löst feinpulverisiertes Anemonin in heißer konzentrierter Kaliumcarbonat-Lösung (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* **1**, 9, 30; *C.* **1922** III, 715). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). Sehr hygroskopisch (A.). F: 116—117° (B., *Ar.* **230**, 200), 117° (A., F.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol

```
          O——————CO
          |       |
  H2C——C·CH:CH
   |     |
  H2C——C·CH:CH
          |       |
          O——————CO
```

[1]) Vgl. hierzu auch E II **2**, 647 Anm. 1.

und Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (A., F.). Löst sich in überschüssigen Alkalien mit dunkelrotbrauner Farbe; die Lösungen der neutralen Alkalisalze sind blaßgelb (A.; A., F.; vgl. B., *Ar.* **230**, 198; M., *M.* **17**, 286). — Geht beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 60° in β-Anemoninsäure über (A., F.; vgl. a. B., *Ar.* **230**, 195). Liefert beim Behandeln mit alkalischer Permanganat-Lösung unter Eiskühlung Aceton-diessigsäure (A., F.). Reduziert alkalische Kupfer- und Silberlösung (B., *Ar.* **230**, 193). Beim Schütteln mit Platinschwarz in einer Wasserstoff-Atmosphäre bildet sich Anemonolsäure (S. 506). (A.; A., F.). Gibt mit Hydroxylamin oder Semicarbazid keinen Niederschlag; bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht eine gelbe Fällung (A., F.; vgl. a. B., *Ar.* **230**, 193). — Die wäßr. Lösung färbt sich mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge gelbrot; überschüssige Essigsäure bewirkt Farbumschlag in Violettrot (B., *Ar.* **230**, 193). — Salze: BECKURTS, *Ar.* **230**, 198. — $Na_2C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$. — $Ag_2C_{10}H_{10}O_6$. — $BaC_{10}H_{10}O_6$. — $PbC_{10}H_{10}O_6$. — Pulver, unlöslich in Wasser.

b) ***Höherschmelzende Form, β-Anemoninsäure*** $C_{10}H_{12}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Anemoninsäure bei kurzem Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 60° (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* **1**, 9, 31; *C.* **1922** III, 715; vgl. a. BECKURTS, *Ar.* **230**, 195). — Blättchen (aus Wasser). F: 189° (A., F.). Schwer löslich in Wasser, in Essigester, Äther und Methanol schwerer löslich als α-Anemoninsäure (A., F.). Verhält sich gegen Alkalien wie α-Anemoninsäure (A., F.). — Liefert beim Erwärmen mit Methanol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad β-Anemoninsäure-dimethylester und Furan-[β-propionsäure]-(5)-[β-acrylsäure]-(2)-dimethylester (Syst. Nr. 2596) (A., F.).

β-Anemoninsäure-dimethylester $C_{12}H_{16}O_6 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Anemoninsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ASAHINA, FUJITA, *Acta phytoch.* **1**, 32; *C.* **1922** III, 715). — Nadeln (aus Methanol). F: 128°.

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **2-Oxo-äthan-tricarbonsäure-(1.1.2), Oxalmalonsäure** $C_5H_4O_7 = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Methylester-dinitril, Dicyanbrenztraubensäure-methylester, Methoxalylmalonitril bzw. **α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-methylester** $C_6H_4O_3N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)_2$ bzw. $CH_3\cdot O_2C\cdot C(OH){:}C(CN)_2$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol Malonitril mit 1 Mol Oxalsäuredimethylester in Gegenwart von Kaliummethylat-Lösung (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 160, 169). Reindarstellung über das Silbersalz: SCH., F., *A.* **462**, 166, 172. — Blättchen (aus Chloroform oder Benzol). Leicht löslich in Wasser, Äther, Aceton und Chloroform, löslich in warmem Benzol, unlöslich in Benzin und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. — Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther oder des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat bildet sich α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-methylester (S. 373). — Die Salze geben mit Eisenchlorid in salzsäurehaltiger wäßriger Lösung eine blutrote, in großer Verdünnung eine gelbe Färbung. — Ammoniumsalz. F: 209°. — $KC_6H_3O_3N_2$. Krystalle (aus 96%igem Methanol). Leicht löslich in Wasser. — $AgC_6H_3O_3N_2$. Wird beim Erhitzen braun und zersetzt sich zwischen 255° und 260°. Schwer löslich in Wasser, leicht in wäßr. Lösungen von Ammoniak, Natriumthiosulfat und Kaliumcyanid. — Phenylhydrazinsalz. F: 104°.

Äthylester-dinitril, Dicyanbrenztraubensäure-äthylester, Äthoxalylmalonitril bzw. **α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-äthylester** $C_7H_6O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot CH(CN)_2$ bzw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(OH){:}C(CN)_2$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol Malonitril mit 1 Mol Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat-Lösung (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 160, 168). Reindarstellung über das Silbersalz; SCH., F., *A.* **462**, 166, 172. — Blättchen (aus Chloroform oder Benzol). Schmilzt bei 80° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die oberhalb 110° fest wird und sich bei höherer Temperatur zersetzt. Leicht löslich in Wasser, Äther, Aceton und Chloroform, löslich in warmem Benzol, unlöslich in Benzin und Petroläther. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. — Liefert beim Aufbewahren mit Wasser und Alkohol α-Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther oder des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat bildet sich α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-äthylester (S. 374). — Die Salze geben mit Eisenchlorid in salzsäurehaltiger wäßriger Lösung eine blutrote, bei großer Verdünnung eine gelbe Färbung. — $NH_4C_7H_5O_3N_2$. F: 176°. — $NaC_7H_5O_3N_2$. — $NaC_7H_5O_3N_2 + 2H_2O$. — $KC_7H_5O_3N_2$. Nadeln (aus 96%igem Alkohol).

F: 205°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $AgC_7H_5O_3N_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 176°. Leicht löslich in wäßr. Lösungen von Ammoniak, Natriumthiosulfat und Kaliumcyanid. — Phenylhydrazinsalz $C_7H_6O_3N_2 + C_6H_8N_2$. F: 100° (Rotfärbung).

Amid-dinitril, Dicyanbrenztraubensäure-amid bzw. **α-Oxy-β.β-dicyan-acrylsäure-amid** $C_5H_3O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CN)_2$ bzw. $H_2N\cdot CO\cdot C(OH){:}C(CN)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Schütteln einer ätherischen Lösung von α-Methoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-amid oder α-Äthoxy-β.β-dicyan-acrylsäure-amid mit konzentrierter wäßrig-alkoholischem Ammoniak (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 168, 173). — $NH_4C_5H_2O_2N_3$. Rote (?) Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen auf 200° dunkel und zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in Äther und Chloroform, löslich in Wasser und Alkohol mit gelber bis roter Farbe.

2. Oxo-carbonsäuren $C_6H_6O_7$.

1. ***2-Oxo-propan-tricarbonsäure-(1.1.3), β-Oxo-α-carboxy-glutarsäure*** $C_6H_6O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-α-cyan-glutarsäure-diäthylester bzw. **β-Amino-α(oder γ)-cyan-glutaconsäure-diäthylester** $C_{10}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C({:}NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH{:}C(NH_2)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(NH_2){:}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 852; E I 292). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit 4 Mol Natriumcyanessigester in Alkohol auf 100° (INGOLD, POWELL, *Soc.* **119**, 1226, 1230). — Nadeln (aus Äthylbromid). F: 53° (I., P.). Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung β-Imino-α-cyan-buttersäure-äthylester (I., *Soc.* **125**, 1322).

2. ***1-Oxo-propan-tricarbonsäure-(1.2.3), Oxotricarballylsäure, Oxalbernsteinsäure*** bzw. ***1-Oxy-propen-(1)-tricarbonsäure-(1.2.3), γ-Oxy-aconitsäure*** $C_6H_6O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ bzw. $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H){:}C(OH)\cdot CO_2H$.

Oxalbernsteinsäure-triäthylester $C_{12}H_{18}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 853; E I 293). $Kp_{0,8}$: 115° (WATSON, *Pr. roy. Soc.* [A] **108** [1925], 136). — Kinetik des thermischen Zerfalls in CO und Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2)-triäthylester: W.

3. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_7$.

1. ***2-Oxo-butan-tricarbonsäure-(1.1.4), β-Oxo-α-carboxy-adipinsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Monoäthylester-mononitril, β-Oxo-α-cyan-adipinsäure-α-äthylester $C_9H_{11}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 854). *B.* Neben Oxalsäure beim Behandeln von Buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4)-cyanessigsäure-(2)-triäthylester mit Permanganat in verd. Natronlauge bei 0° (FARMER, *Soc.* **121**, 2016, 2021). — Nadeln (aus Wasser). F: 104°.

2. ***1-Oxo-butan-tricarbonsäure-(1.2.4), α-Oxo-β-carboxy-adipinsäure, α-Oxal-glutarsäure*** $C_7H_8O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Triäthylester, α-Äthoxalyl-glutarsäure-diäthylester $C_{13}H_{20}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 854; E I 294). *B.* Zur Bildung aus Glutarsäure-diäthylester und Oxalsäure-diäthylester in ätherischer Natriumäthylat-Lösung vgl. a. DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* **121**, 1497, 1501.

Triäthylester-semicarbazon, α-Äthoxalyl-glutarsäure-diäthylester-semicarbazon $C_{14}H_{23}O_7N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 294). Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (DICKENS, KON, THORPE, *Soc.* **121**, 1501).

Äthylester-dinitril, α-Äthoxalyl-glutarsäure-dinitril, α-Oxo-β.δ-dicyan-n-valeriansäure-äthylester $C_9H_{10}O_3N_2 = NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 854). F: 98° (DIECKMANN, *B.* **44** [1911], 986). — Bleibt beim Erwärmen für sich oder mit Eisessig unverändert. Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Phenylisocyanat auf 100° 3-Phenyl-2.4-dioxo-5-[α.γ-dicyan-propyliden]-oxazolidin (E I **26/27**, 393).

3. ***3-Oxo-butan-tricarbonsäure-(1.1.2), α-Acetyl-α'-carboxy-bernsteinsäure*** bzw. ***3-Oxy-buten-(2)-tricarbonsäure-(1.1.2)*** $C_7H_8O_7 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2$ bzw. $CH_3\cdot C(OH){:}C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form.

a) Enol-Form $C_{13}H_{20}O_7 = CH_3\cdot C(OH){:}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Chlor-acetessigester mit Natriummalonester in Toluol auf dem Wasserbad

(GAULT, KLEES, *Bl.* [4] **39**, 900). Aus der Ketoform beim Erwärmen mit Natriumstaub oder mit der Natriumverbindung des Acetessigesters oder des Malonesters in Toluol (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1017). — Öl. Kp_{15}: 165—170°; D_{25}^{25}: 1,1294; n_D^{25}: 1,4500 (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1014, 1015). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (G., K., *Bl.* [4] **39**, 902). — Bleibt bei längerem Erhitzen auf 150° unverändert (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1017). Gibt beim Kochen mit 50%iger Salzsäure Kohlendioxyd und Lävulinsäure (G., K., *Bl.* [4] **39**, 902). Lagert sich beim Einleiten von Bromwasserstoff in die alkoh. Lösung fast quantitativ in die Ketoform um (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1016). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat unter teilweiser Umlagerung in die Ketoform eine (nicht rein erhaltene) Acetylverbindung (Acetat der Enolform?) (G., K., *Bl.* [4] **39**, 903). — Färbt sich mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung tiefblau (G., K., *Bl.* [4] **39**, 903).

b) Keto-Form $C_{13}H_{20}O_7 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Chlormalonester mit Natriumacetessigester in Alkohol oder heißem Toluol (GAULT, KLEES, *Bl.* [4] **39**, 1010, 1012). Aus der Enolform beim Einleiten von Bromwasserstoff in die alkoh. Lösung (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1016). — Krystalle (aus Petroläther). F: 34°; D_{25}^{25}: 1,1154; n_D^{25}: 1,4347 (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1011, 1014, 1015). — Bleibt bei längerem Erhitzen auf 150° unverändert (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1017). Gibt beim Kochen mit 50%iger Salzsäure Kohlendioxyd und Lävulinsäure (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1011). Lagert sich beim Erwärmen mit Natriumstaub oder mit der Natriumverbindung des Acetessigesters oder des Malonesters in Toluol in die Enolform um (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1017). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung keine Färbung (G., K., *Bl.* [4] **39**, 1011). — Phenylhydrazon $C_{19}H_{26}O_6N_2$. F: 89°.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}O_7N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 106° (GAULT, KLEES, *Bl.* [4] **39**, 1012).

α-Acetyl-α'-cyan-bernsteinsäure-diäthylester $C_{11}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 855). *B.* Zur Bildung aus α-Chlor-acetessigester und Natriumcyanessigester nach CHASSAGNE (*Bl.* [4] **1**, 914) vgl. GAULT, KLEES, *C. r.* **179**, 600; *Bl.* [4] **39**, 1017. — F: 83—84°. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure Kohlendioxyd und Lävulinsäure.

4. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_7$.

1. ***1-Oxo-pentan-tricarbonsäure-(1.2.5), α-Oxo-β-carboxy-pimelinsäure, α-Oxal-adipinsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Triäthylester, α-Äthoxalyl-adipinsäure-diäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 855). *B.* Zur Bildung aus Oxalsäurediäthylester und Adipinsäurediäthylester in absol. Äther in Gegenwart von Natriumäthylat vgl. a. ADICKES, *B.* **58**, 212. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Kohlendioxyd, α-Oxo-pimelinsäure, Adipinsäure und Oxalsäure.

Verbindung $C_{13}H_{19}O_6N_3$, vielleicht $C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C{<}{CO\cdot NH \atop N\cdot NH}{>}CO$. *B.* Aus α-Äthoxalyl-adipinsäure-diäthylester und Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (ADICKES, *B.* **58**, 212). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei ca. 154°; F: 158—159°. Schwer löslich in Wasser und verd. Säuren, leicht in Laugen. Besitzt schwach saure Eigenschaften.

2. ***4-Oxo-pentan-tricarbonsäure-(1.2.3), α-Acetyl-tricarballylsäure*** $C_8H_{10}O_7 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Acetyl-tricarballylsäure-triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 856; E I 294). *B.* Bei der Umsetzung von Mesodibrombernsteinsäure-diäthylester mit Natriumacetessigester in Alkohol (ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1821, 1829). Beim Kochen von Fumarsäurediäthylester mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumpulver in Äther oder von Natriumäthylat-Lösung (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 38, 46; *C.* **1928** I, 2395). — Kp_4: 145° (M., R.).

5. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_7$.

1. ***1-Oxo-hexan-tricarbonsäure-(1.2.6), α-Oxo-β-carboxy-korksäure, α-Oxal-pimelinsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Triäthylester, α-Äthoxalyl-pimelinsäure-diäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von Oxalsäurediäthylester mit Pimelinsäure-diäthylester in absol. Äther in Gegenwart von Natriumäthylat bei Zimmertemperatur (ADICKES, *B.* **58**, 214). — Liefert beim Erhitzen auf 200° Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Pimelinsäure-diäthylester. Beim Kochen mit verd.

Salzsäure erhält man α-Oxo-korksäure, Pimelinsäure und Oxalsäure. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung.

2. ***5-Oxo-hexan-tricarbonsäure-(1.2.4), 4-Acetyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4), α-Acetyl-β'-carboxy-adipinsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

4-Acetyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 858, Z. 24 v. u. als Triäthylester einer Oxo-carbonsäure $C_9H_{12}O_7$ von ungewisser Konstitution aufgeführt). *B.* Beim Kochen von Citraconsäurediäthylester mit Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 34, 36, 44; *C.* **1928** I, 2394). Bei der Kondensation von Itaconsäurediäthylester mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumpulver in Äther (M., R., *J. indian chem. Soc.* **5**, 35; *C.* **1928** I, 2394). — Kp_8: 164°. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad Butan-tricarbonsäure-(1.2.4).

3. ***4-Oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2), α-[β.β'-Dicarboxy-isopropyl]-acetessigsäure, Glutarsäure-β-[α-acetessigsäure]*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$.

Glutarsäure-β-[α-acetessigsäure]-triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von β-Oxy-glutarsäure-diäthylester mit Phosphorpentachlorid in Äther und Erwärmen des nicht näher beschriebenen β-Chlor-glutarsäure-diäthylesters mit Natriumacetessigester in Alkohol (DREIFUSS, INGOLD, *Soc.* **123**, 2967). — Kp_{11}: 198—203°. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung Methantriessigsäuretriäthylester.

4. ***3-Oxo-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.4), β-Oxo-α.α-dimethyl-β'-carboxy-adipinsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

3-Oxo-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des α.α-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylesters mit Chloressigsäure-äthylester (ROBERTS, *Am. Soc.* **48**, 1976). — Öl. Kp_{14}: 150—160°. n_D: 1,4400. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol 3-Oxy-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-triäthylester. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung.

5. ***3-Oxo-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.1.4), β-Oxo-α.α-dimethyl-α'-carboxy-adipinsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Oxo-4-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäure-äthylester mit Natriummalonester in absol. Äther unter Kühlung (SCHEIBLER, M. SCHMIDT, *B.* **54**, 144). — Grüngelbes Öl. Kp_{18}: 188—189° (korr.). — Liefert bei aufeinanderfolgendem Kochen mit verd. Schwefelsäure und 20%iger Natronlauge δ.δ-Dimethyl-lävulinsäure.

6. ***4-Oxo-2-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.3), β-Methyl-α-acetyl-tricarballylsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Methyl-α-acetyl-tricarballylsäure-triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Citraconsäurediäthylester und Acetessigester beim Erhitzen mit trocknem Natriumäthylat auf ca. 130° oder Kochen mit Natriumpulver in Äther (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 34, 36, 43, 44; *C.* **1928** I, 2394). — Kp_6: 182°. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad β-Methyl-α-acetyl-glutarsäure.

7. ***4-Oxo-3-methyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.3), α-Methyl-α-acetyl-tricarballylsäure*** $C_9H_{12}O_7 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Methyl-α-acetyl-tricarballylsäure-triäthylester $C_{15}H_{24}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Fumarsäurediäthylester mit α-Methyl-acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung oder Natriumpulver in Äther (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 40, 46; *C.* **1928** I, 2395). — Kp_5: 149°.

6. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_7$.

1. ***4-Oxo-heptan-tricarbonsäure-(1.3.7), δ-Oxo-γ-carboxy-azelainsäure*** $C_{10}H_{14}O_7 = HO_2C\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Trinitril, 4-Oxo-1.3.7-tricyan-heptan, [γ-Cyan-propyl]-[α.γ-dicyan-propyl]-keton, α.γ.γ'-Tricyan-dipropylketon $C_{10}H_{11}ON_3 = NC\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$

bzw. desmotrope Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **9** [1923], 37). — *B.* Aus Glutarsäuredinitril beim Behandeln mit Alkylmagnesiumbromid in Äther oder Benzol und Zersetzen mit Wasser (B., *Bl. Acad. Belgique* [5] 7, 252, 256; **9**, 37, 41; *C.* **1921** III, 1349; **1923** III, 1263). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 149,6—149,8°. — Addiert Brom. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 4-Oxo-heptan-dicarbonsäure-(1.7).

2. ***3-Acetyl-pentan-tricarbonsäure-(1.3.5), γ-Acetyl-γ-carboxy-pimelinsäure*** $C_{10}H_{14}O_7 = HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

3-Acetyl-pentan-tricarbonsäure-(1.3.5)-triäthylester, γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-pimelinsäure-diäthylester $C_{16}H_{26}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 858). *B.* Neben α-Acetyl-glutarsäure-diäthylester beim Kochen von Acetessigester mit β-Chlor-propionsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (CLEMO, WELCH, *Soc.* **1928**, 2626).

γ-Acetyl-γ-carbäthoxy-pimelinsäure-dinitril, α.α-Bis-[β-cyan-äthyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN)_2$. *B.* Beim Behandeln von β-Chlor-propionitril mit Acetessigester und Natrium in Alkohol (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, Nr. 8, S. 103; *C.* **1928** II, 1881). — F: 83°.

3. ***5-Oxo-4-methyl-hexan-tricarbonsäure-(1.2.4), α-Methyl-α-acetyl-β'-carboxy-adipinsäure*** $C_{10}H_{14}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

5-Oxo-4-methyl-hexan-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{16}H_{26}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Citraconsäure-diäthylester mit α-Methyl-acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 39, 46; *C.* **1928** I, 2395). — Kp_9: 175°.

4. ***4-Oxo-2.3-dimethyl-pentan-tricarbonsäure-(1.2.3), α.β-Dimethyl-α-acetyl-tricarballylsäure*** $C_{10}H_{14}O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α.β-Dimethyl-α-acetyl-tricarballylsäure-triäthylester $C_{16}H_{26}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Citraconsäurediäthylester mit α-Methyl-acetessigester in Gegenwart von trocknem Natriumäthylat auf ca. 130° (MITTER, ROY, *J. indian chem. Soc.* **5**, 40, 46; *C.* **1928** I, 2395). — Kp_9: 185°.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

1. **1.3.5-Trioxo-pentan-dicarbonsäure-(1.5), α.γ.α'-Trioxo-pimelinsäure, Aceton-α.α'-dioxalsäure, Xanthochelidonsäure** $C_7H_6O_7 = HO_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Diäthylester, Acetondioxalester $C_{11}H_{14}O_7 = CO(CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form (H 860; E I 296). *B.* Zur Bildung aus Aceton und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung nach WILLSTÄTTER, PUMMERER (*B.* **37**, 3734; **38**, 1465) vgl. a. RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **3**, 811. — Krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff größtenteils als Dienol (THOMS, PIETRULLA, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 11; *C.* **1921** I, 497). — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat Bromchelidonsäure-diäthylester $\begin{matrix} HC \cdot CO \cdot CBr \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \overset{\|}{C}-O-\overset{\|}{C} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. Nr. 2621) (TH., P.). Liefert beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Benzol [Dipyrylen-(4.4')]-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6')-tetraäthylester $\left[O<\begin{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \end{matrix}>C:\right]_2$ (Syst. Nr. 2887) (ARNDT, NACHTWEY, *B.* **56**, 2408). Beim Behandeln mit 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge bei Zimmertemperatur bildet sich hauptsächlich 3-Äthoxalylacetyl-chinolin-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 3369) (KOLLER, RUPPERSBERG, STRANG, *M.* **52**, 60, 67; vgl. KOL., RUP., *M.* **58** [1931], 240). Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht das Phenylhydrazon des 1-Anilino-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6)-diäthylesters (Syst. Nr. 3368) (KOENIGS, MIELDS, GURLT, *B.* **57**, 1186). Gibt bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat α.α'-Bis-benzolazo-aceton-α.α'-dioxalsäure-diäthylester (Syst. Nr. 2053), Bis-benzolazo-chelidonsäure-diäthylester (Syst. Nr. 2656) und 2.6-Bis-benzolazo-pyron (Syst. Nr. 2656) (MULLEN, CROWE, *Soc.* **1927**, 1752).

2. **4-Oxo-penten-(2)-tricarbonsäure-(1.2.3), γ-Acetyl-aconitsäure** $C_8H_8O_7 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{20}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 860). Die H **3**, 860 beschriebene Verbindung ist vielleicht als 5-Methyl-2.3-dihydro-furan-tricarbonsäure-(2.3.4)-triäthylester (Syst. Nr. 2612) aufzufassen (vgl. ING, PERKIN, *Soc.* **125**, 1821, 1829).

3. **2.6-Dioxo-4-formyl-heptan-dicarbonsäure-(3.5), β-Formyl-α.α'-diacetyl-glutarsäure, Formylmethylen-bis-acetessigsäure** $C_{10}H_{12}O_7$ = $HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CHO)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Formyl-α.α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylester, Formylmethylen-bis-acetessigester $C_{14}H_{20}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CHO)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. einer mit Natronlauge neutralisierten wäßrigen Lösung von Glyoxal auf Acetessigester bei ca. 20° (WEST, *Am. Soc.* **47**, 2782, 2785). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 109—110° (unkorr.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — Entfärbt neutrale Permanganat-Lösung in der Kälte rasch. Reagiert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung rasch in der Kälte, alkal. Kupfer-Lösung beim Erwärmen. Reagiert mit verd. Alkalilauge unter Rotbraunfärbung der Lösung, Verharzung und Abspaltung von 1 Mol Kohlendioxyd. Liefert bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei 35—40° 4-Methyl-2-oximinomethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. Nr. 1354). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rotbraune Färbung. Mit Fuchsinschwefligsäure entsteht keine Färbung.

6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

2.4.5.7-Tetraoxo-octan-dicarbonsäure-(3.6), β.β'-Dioxo-α.α'-diacetyl-adipinsäure, α.α'-Oxalyl-bis-acetessigsäure $C_{10}H_{10}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$.

4.5-Dioxo-2.7-diimino-3.6-dicyan-octan, C.C'-Oxalyl-bis-diacetonitril $C_{10}H_{10}O_2N_4$ = $[-CO\cdot CH(CN)\cdot C(CH_3):NH]_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Diacetonitril und Oxalylchlorid in Äther unter Eis-Kochsalz-Kühlung in Gegenwart oder Abwesenheit von Pyridin (BENARY, SOENDEROP, BENNEWITZ, *B.* **56**, 911, 917). — Prismen (aus Methanol). Verkohlt langsam von 195° an. Schwer löslich in Alkoholen und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Aceton, Äther, Essigester, Chloroform und Toluol. — Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung 1-Phenyl-3-methyl-4-cyan-pyrazol-carbonsäure-(5)-phenylhydrazid (Syst. Nr. 3667).

7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_9$.

1. **2-Oxo-propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3), β-Oxo-α.α'-dicarboxy-glutarsäure, Carbonyldimalonsäure, Aceton-α.α.α'.α'-tetracarbonsäure** $C_7H_6O_9 = (HO_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Aceton-α.α.α'.α'-tetracarbonsäure-tetramethylester $C_{11}H_{14}O_9 = (CH_3\cdot O_2C)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von Natriummalonsäuredimethylester und Phosgen in Benzol (SCHROETER, *B.* **59**, 973, 981). Beim Eindampfen von 6-Methoxy-2.4-dioxo-dihydropyran-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester mit Methanol (SCH., *B.* **59**, 975, 984). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 59—60°. Ist selbst im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Soda- und Dicarbonat-Lösung. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) zuerst unter Kühlung, dann bei 18° 6-Methoxy-2.4-dioxo-dihydropyran-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (Syst. Nr. 2626). — $Cu(C_{11}H_{13}O_9)_2 + 3H_2O$. Blaue Nadeln aus Benzol), die sich beim Anfeuchten mit Alkohol grün färben.

2. **3-Oxo-pentan-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), γ-Oxo-β.β'-dicarboxy-pimelinsäure, Carbonyldibernsteinsäure** $C_9H_{10}O_9 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

3-Oxo-pentan-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester, Carbonyldibernsteinsäure-tetraäthylester $C_{17}H_{26}O_9 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Aceton-α.α'-dicarbonsäure-

diäthylester mit 2 Mol Bromessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung (ROBINSON, ZAKI, *Soc.* **1927**, 2413). — Kp_1: 168—170°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Aceton-α.α'-diessigsäure. Bei der Kondensation mit 1 Mol Bromessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung bildet sich [α.β.β'-Tricarboxy-isobutyryl]-bernsteinsäure-pentaäthylester.

3. **β-Oxo-α.α-dimethyl-glutarsäure-α'.α'-diessigsäure** $C_{11}H_{14}O_9 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CO_2H)(CH_2\cdot CO_2H)_2$.

β-Oxo-α.α-dimethyl-glutarsäure-α'.α'-diessigsäure-tetraäthylester $C_{19}H_{30}O_9 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen der Dinatriumverbindung des α.α-Dimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylesters mit Chloressigsäureäthylester (ROBERTS, *Am. Soc.* **48**, 1976). — Kp_{14}: 170—180°. n_D: 1,4458.

8. Oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

1. **2.3-Dioxo-butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4), Oxalyldimalonsäure, β.β'-Dioxo-α.α'-dicarboxy-adipinsäure** $C_8H_6O_{10} = (HO_2C)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Oxalyldimalonsäure-tetraäthylester $C_{16}H_{22}O_{10} = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Behandeln von Natriummalonester mit Oxalylchlorid in Äther (PANKOKE, *A.* **441**, 189). — Dunkelbraunes, grünlich fluorescierendes Öl. Im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig. — Beim Behandeln mit Alkalien findet Zersetzung statt. — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung.

Tetranitril, Oxalyldimalonitril, 2.3-Dioxo-1.1.4.4-tetracyan-butan bzw. **2.3-Dioxy-1.1.4.4-tetracyan-butadien-(1.3)** $C_8H_2O_2N_4 = (NC)_2CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH(CN)_2$ bzw. $(NC)_2C:C(OH)\cdot C(OH):C(CN)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Oxalsäuredimethylester oder Oxalsäurediäthylester mit überschüssigem Malonitril in Gegenwart von Kaliummethylat- bzw. Kaliumäthylat-Lösung (SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 160, 161, 170). — Gallertartiger Niederschlag. — Die Salze geben mit Eisenchlorid in salzsäurehaltiger wäßriger Lösung eine blutrote, in großer Verdünnung eine gelbe Färbung. — $K_2C_8O_2N_4$. Ziegelrot. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. — Disilbersalz. Rot.

2. **1.3-Diacetyl-propan-tetracarbonsäure-(1.2.2.3), α.α'-Diacetyl-β-carboxy-tricarballylsäure** $C_{11}H_{12}O_{10} = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ oder **2.3-Diacetyl-propan-tetracarbonsäure-(1.1.2.3), α.β-Diacetyl-α'-carboxy-tricarballylsäure** $C_{11}H_{12}O_{10} = HO_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2$.

α.α' (oder α.β)-Diacetyl-β (oder α')-carboxy-tricarballylsäure-tetraäthylester $C_{19}H_{28}O_{10} = (CH_3\cdot CO)_2C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von Brommalonsäure-diäthylester mit Natriumacetessigester unter Kühlung (GAULT, KLEES, *Bl.* [4] **39**, 1001). — Nicht rein erhalten. Kp_8: 224—229°.

9. Oxo-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.

β-Oxo-glutarsäure-α.α.α'-triessigsäure, [α.β.β'-Tricarboxy-isobutyryl]-bernsteinsäure $C_{11}H_{12}O_{11} = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot C(CO_2H)(CH_2\cdot CO_2H)_2$.

Pentaäthylester $C_{21}H_{32}O_{11} = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol 3-Oxo-pentan-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester mit 1 Mol Bromessigsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (ROBINSON, ZAKI, *Soc.* **1927**, 2413). — Kp_1: 189—191°. [MATERNE]

K. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. **β-Oxy-α-oxo-propionsäure, Oxybrenztraubensäure** $C_3H_4O_4$ = HO·CH_2·CO·CO_2H oder **α-Oxy-β-oxo-propionsäure, Tartronaldehydsäure** OHC·CH(OH)·CO_2H (H 870; E I 300). *B.* Bei der Oxydation von Dioxyaceton mit Kupfersulfat-Lösung bei 80° (EVANS, WARING, *Am. Soc.* **48**, 2680). Bei der Elektrolyse von d-Weinsäure, besonders in wäßr. Lösung und schwefelsaurer Lösung an glattem Platin, neben anderen Produkten (SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **16**, Nr. 9, S. 46, 94, 96; *C.* **1922** III, 870). In geringer Menge neben Glyoxal bei der Oxydation neutraler Salze der beiden α-Amino-α'-oxy-bernsteinsäuren mit Natriumhypochlorit oder Chloramin T (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 279). Zur Bildung aus Nitrocellulose vgl. LOWRY, BROWNING, FARMERY, *Soc.* **117**, 556, 560. — *Darst.* Zur Darstellung aus Kollodiumwolle nach WILL (*B.* **24**, 401) vgl. EVANS, Mitarb., *Am. Soc.* **50**, 2279. — Ist in heißer Baryt- und Sodalösung wie auch in heißer saurer Lösung beständig (S.). Die Lösung in überschüssiger Natronlauge färbt sich beim Erhitzen gelb (S.). Liefert mit Bleiacetat ein gelbes basisches Bleisalz (S.). Liefert bei der Einw. von Kupferacetat-Lösung bei 50° Ameisensäure und Kohlendioxyd (E., Mitarb.).

[Carboxy-methoxy]-brenztraubensäure, „Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensäure" $C_5H_6O_6$ = HO_2C·CH_2·O·CH_2·CO·CO_2H. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von kalter rauchender Salzsäure auf [Carbomethoxy-methoxy]-brenztraubensäure-nitril (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 678). — Krystallmasse. F: 129—130°. Kp_{13}: 160°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Ag_2C_5H_4O_6$. Amorph. Löslich in Wasser. Ist in trocknem Zustand einigermaßen lichtbeständig, färbt sich in feuchtem Zustand bald dunkel.

α-Äthoxy-β-oxo-propionsäure-äthylester, Äthoxy-formyl-essigsäure-äthylester $C_7H_{12}O_4$ = OHC·CH(O·C_2H_5)·CO_2·C_2H_5. *B.* Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des O.O-Diäthyl-weinsäure-monoäthylesters, neben anderen Produkten (FAIRWEATHER, *Trans. roy. Soc. Edinb.* **45**, 29; *C.* **1925** II, 1595). Bei der Kondensation von Ameisensäureäthylester mit Äthoxy-essigsäure-äthylester in Gegenwart von Natrium in äther. Lösung (F.). — Ziemlich viscose Flüssigkeit mit scharfem Geruch. Kp_{15}: 95—110°. — Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung.

[Carbomethoxy-methoxy]-brenztraubensäure-amid $C_6H_9O_5N$ = CH_3·O_2C·CH_2·O·CH_2·CO·CO·NH_2. *B.* Bei der Einw. von wenig rauchender Salzsäure auf [Carbomethoxy-methoxy]-brenztraubensäure-nitril (ANSCHÜTZ, JAEGER, *B.* **55**, 678). — Nadeln. F: 138°.

[Carbomethoxy-methoxy]-brenztraubensäure-nitril, [Carbomethoxy-methoxy]-acetylcyanid $C_6H_7O_4N$ = CH_3·O_2C·CH_2·O·CH_2·CO·CN. *B.* In geringer Ausbeute aus [Carbomethoxy-methoxy]-acetylchlorid und Silbercyanid (ANSCHÜTZ, JAEGER *B.* **55**, 678). — Schwere, nach Blausäure riechende Flüssigkeit. Kp: 165—170°.

Oxybrenztraubensäurehydroxamsäure, N-Oxypyruvoyl-hydroxylamin, Hiptagensäure (Hiptageninsäure) $C_3H_5O_4N$ = HO·CH_2·CO·CO·NH·OH bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Hiptagin (Syst. Nr. 4776) beim Behandeln mit 25%iger Salzsäure in Aceton oder bei der trocknen Destillation im Vakuum (GORTER, *Bl. Jardin bot. Buit.* [3] **2**, 194; *C.* **1921** I, 91). — Nadeln oder Platten (aus Wasser). F: 68°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1{,}20 \times 10^{-4}$ (colorimetrisch bestimmt). — Zerfällt beim Abdampfen mit Salzsäure oder beim Erwärmen mit Salzsäure im Einschmelzrohr auf dem Wasserbad in Ameisensäure, Diglykolsäure und Hydroxylamin. Gibt beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak, Blausäure und Ameisensäure. Verhalten gegen Barytwasser: G. Wird bei längerem Behandeln mit siedender Natriumäthylat-Lösung allmählich in Formhydroxamsäure und Glyoxal (?) zerlegt. — Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine hellrote Färbung. — $AgC_3H_4O_4N$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (G.). — Zinksalz. Perlmutterartige Blättchen. Zersetzt sich gegen 200°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (G.). — Bleisalz. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser (G.).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_4H_6O_4$.

1. ***1-Oxy-2-oxo-propan-carbonsäure-(1), α-Oxy-β-oxo-buttersäure, C-Acetyl-glykolsäure, α-Oxy-acetessigsäure*** $C_4H_6O_4$ = CH_3·CO·CH(OH)·CO_2H

bzw. desmotrope Form. *B.* Über die vermutliche Bildung bei der Oxydation von Natriumacetessigester mit Wasserstoffperoxyd in der Kälte vgl. CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **20**, 60, 63, 65.

α-**Acetoxy-acetessigsäure-äthylester** $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Bleitetraacetat auf Acetessigester in Eisessig bei höchstens 45° oder besser in Benzol oder Acetanhydrid bei höchstens 35° (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1380). — Blaßgelbes Öl. Kp_{15}: 120—122°. Wird beim Aufbewahren farblos, geht aber bei erneuter Destillation wieder gelb über. Unlöslich in Wasser. — Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silber-Lösung und Kupferacetat-Lösung werden bereits in der Kälte reduziert. Die äther. Lösung entwickelt mit Natrium lebhaft Wasserstoff; die Lösung reagiert dann mit Jod, Methyljodid und Benzoylchlorid. Spaltet beim Schütteln mit Wasser Essigsäure ab. Liefert mit 5%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad Acetol, Essigsäure, Alkohol und CO_2. Reaktion mit Bleitetraacetat in der Siedehitze: D., SCHW. Liefert mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad β-Acetyl-phenylhydrazin, 1-Phenyl-4-oxy-3-methyl-pyrazolon-(5) und 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrazolin (D., SCHW.). — Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig braunrote Färbung.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_5N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystallbenzol enthaltende Prismen (aus Benzol); Krystalle (aus Wasser). F: 124° (DIMROTH, SCHWEIZER, *B.* **56**, 1382). — Schwer löslich in kaltem Benzol und Wasser.

2. ***3-Oxy-2-oxo-propan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-β-oxo-buttersäure, Glykoloylessigsäure, γ-Oxy-acetessigsäure*** $C_4H_6O_4 = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

γ-**Methoxy-acetessigsäure-äthylester** $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromessigester und Methoxyessigester in Gegenwart von Zink (SOMMELET, *Bl.* [4] **29**, 565). — $Cu(C_7H_{11}O_4)_2$. Grüne Nadeln (aus heißem Benzol).

γ-**Äthoxy-acetessigsäure-äthylester** $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 300). *B.* Zur Bildung aus Äthoxyessigester und Bromessigester nach JOHNSON (*Am. Soc.* **35**, 585), J., CHERNOFF (*Am. Soc.* **36**, 1744) und SOMMELET (*C. r.* **154**, 706) vgl. S., *Bl.* [4] **29**, 559. — Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp_{20}: 116—117°; Kp_{11}: 105—106°. D_4^0: 1,065; D_4^{17}: 1,047. — Färbt sich an der Luft unter Zersetzung gelb. Reduziert in der Kälte langsam, in der Hitze schneller ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol lebhafte Rotfärbung. — $Cu(C_8H_{13}O_4)_2$. Hellgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 145° bis 146°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

γ-**Isobutyloxy-acetessigsäure-äthylester** $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromessigester und Isobutyloxyessigester in Gegenwart von Zink (SOMMELET, *Bl.* [4] **29**, 565). — $Cu(C_{10}H_{17}O_4)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester.

3. **2-Oxy-3-oxo-butan-carbonsäure-(1), β-Oxy-γ-oxo-n-valeriansäure, β-Oxy-lävulinsäure** $C_5H_8O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 873; E I 301). *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von l-Asparaginsäure mit Acetanhydrid und Pyridin und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 748).

β-Oxy-γ-oximino-n-valeriansäure, β-Oxy-lävulinsäure-oxim $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 873). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung unterhalb 20° γ-Amino-β-oxy-n-valeriansäure (OSTERBERG, *Am. Soc.* **49**, 540).

4. **3-Oxy-4-oxo-pentan-carbonsäure-(1), γ-Oxy-δ-oxo-n-capronsäure, γ-Oxy-γ-acetyl-buttersäure** $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

γ-**Methoxy-γ-acetyl-buttersäure** $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-2.6-oxido-hexan beim Kochen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Wasser (BERGMANN, MIEKELEY, *A.* **432**, 339). — Sirup. Kp_5: 115°. — Rötet Lackmus. Reagiert mit Phenylhydrazin unter Erwärmung.

5. **4-Oxy-3-oxo-4-methyl-pentan-carbonsäure-(1), β-[α-Oxy-isobutyryl]-propionsäure, δ-Oxy-δ.δ-dimethyl-lävulinsäure** $C_7H_{12}O_4 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 874). *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Methyl-penten-(3)-

carbonsäure-(1) und Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat in Wasser unter Kühlung (STAUDINGER, KREIS, SCHILT, *Helv.* **5**, 751). — F: 97°. — Gibt beim Aufbewahren mit überschüssigem Permanganat Bernsteinsäure und Aceton.

6. 5-Oxy-1-oxo-2-isopropyl-hexan-carbonsäure-(1), ε-Oxy-α-oxo-β-isopropyl-önanthsäure $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CO_2H$. Neben andern Produkten aus Buccocampher bei Einw. von Sauerstoff in wasserhaltigem Äther bei Gegenwart von Platinschwarz (CUSMANO, *G.* **53**, 162). Neben einer Verbindung $C_{10}H_{16}O_4$ (F: 52°) beim Erwärmen von Oxybuccocampher mit Kalilauge auf dem Wasserbad (CU., CATTINI, *G.* **54**, 387). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser) (CU.; CU., CA.). Verliert das Krystallwasser von 80° an (CU., CA.). Ist wasserfrei pulvrig und schmilzt bei 129° (CU., CA.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Benzol (CU.). — Liefert beim Erwärmen mit Bleidioxyd in verd. Schwefelsäure 2-Isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1) (CU.). — Ammoniumsalz. Krystalle (CU.). — Natriumsalz. Wasserhaltige Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110° und zersetzt sich bei höherer Temperatur (CU., CA.). — $AgC_{10}H_{17}O_4$. Fast unlöslich in Wasser (CU.). — Bariumsalz. Krystalle (CU.).

7. 1-Oxy-6-methyl-3-acetyl-heptan-carbonsäure-(3), γ-Oxy-α-isoamyl-α-acetyl-buttersäure, α-[β-Oxy-äthyl]-α-isoamyl-acetessigsäure $C_{11}H_{20}O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

α-[β-Acetoxy-äthyl]-α-isoamyl-acetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{26}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-α-isoamyl-acetessigsäure-äthylester und Essigsäure-[β-jod-äthylester] in Alkohol (BOGERT, SLOCUM, *Am. Perfumer* **18**, 626; *C.* **1925** I, 218). — Süßlich riechendes rötliches Öl. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 100° entsteht γ-Oxy-α-isoamyl-buttersäure.

8. 1-Oxy-7-methyl-4-acetyl-octan-carbonsäure-(4), δ-Oxy-α-isoamyl-α-acetyl-n-valeriansäure, α-[γ-Oxy-propyl]-α-isoamyl-acetessigsäure $C_{12}H_{22}O_4 = HO\cdot [CH_2]_3\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

α-[γ-Acetoxy-propyl]-α-isoamyl-acetessigsäure-äthylester $C_{16}H_{28}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-α-isoamyl-acetessigsäure-äthylester und γ-Jod-propyl-acetat (BOGERT, SLOCUM, *Am. Perfumer* **18**, 626; *C.* **1925** I, 218). — Süßlich riechendes rötliches Öl.

9. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_4$.

1. ***9(oder 8)-Oxy-8(oder 9)-oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), ι(oder ϑ)-Oxy-ϑ(oder ι)-oxo-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_7\cdot C_2H(OH)(:O)\cdot [CH_2]_7\cdot CO_2H$.

H 876, Z. 19 v. u. statt „Ligroin" lies „Eisessig".

2. ***11-Oxy-9-oxo-heptadecan-carbonsäure-(1), λ-Oxy-ι-oxo-stearinsäure*** $C_{18}H_{34}O_4 = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des Mercurisalzes der λ-Oxy-ι-oxo-ϑ.ϑ-bis-acetoxymercuri-stearinsäure mit Salzsäure (MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2266). — F: 85,6°.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. ***1-Oxy-3-oxo-buten-(1)-carbonsäure-(1), α-Oxy-γ-oxo-Δ^α-pentensäure, α-Oxy-β-acetyl-acrylsäure*** $C_5H_6O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxo-butan-carbonsäure-(1), S. 465.

α-Äthoxy-β-acetyl-acrylsäure-äthylester, O-Äthyl-enol-acetonoxalsäure-äthylester $C_9H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot CH:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 877). Kp_{14}: 131°; Kp_{10}: 120—129° (v. AUWERS, DIECKMANN, *B.* **56**, 1529); Kp_9: 125° (v. AU., HOLLMANN, *B.* **59**, 1300). $D_4^{15,1}$: 1,0649 (v. AU., H.); $D_4^{15,2}$: 1,0644 (v. AU., D.). $n_\alpha^{15,1}$: 1,4706; $n_{He}^{15,1}$: 1,4756; $n_\beta^{15,1}$: 1,4886 (v. AU., H.). $n_\alpha^{15,2}$: 1,4666; $n_D^{15,2}$: 1,4710; $n_\beta^{15,2}$: 1,4832; $n_\gamma^{15,2}$: 1,4945 (v. AU., D.). — Gibt bei der

Oxydation mit Permanganat in wäßr. Aceton unter Kühlung Brenztraubensäure (v. Au., H.). Die Lösung in wäßr. Alkohol liefert beim Aufbewahren mit schwefelsaurem Methylhydrazin und Soda 1.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester und wenig 1.3-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (v. Au., H.). Gibt beim Aufbewahren mit Phenylhydrazin in Sodalösung eine bei 195° schmelzende Substanz und ein Öl vom Kp_{18}: 180—182°, das bei Verseifung mit alkoh. Lauge 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5) ergibt (v. Au., H.).

2. ***1-Oxy-3-oxo-buten-(1)-carbonsäure-(2), β-Oxy-α-acetyl-acrylsäure, α-Oxymethylen-acetessigsäure*** $C_5H_6O_4$ = HO·CH:C(CO·CH_3)·CO_2H.

β-Methoxy-α-acetyl-acrylsäure-methylester, α-Methoxymethylen-acetessigsäure-methylester $C_7H_{10}O_4$ = CH_3·O·CH:C(CO·CH_3)·CO_2·CH_3 (H 878). Prismen (aus Ligroin). F: 56—58° (Weiss, Merksammer, *M.* **50**, 119). — Liefert mit Resacetophenon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad 7-Oxy-3.6-diacetyl-cumarin und geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{14}O_6$ vom Schmelzpunkt 192—197°.

Methylxanthophansäure $C_{16}H_{16}O_8$ (H 878). Die Methylxanthophansäure von Liebermann (*B.* **39**, 2075) hat nach Feist, Delfs, Langenkamp (*B.* **59**, 2963) die Konstitution I oder II (Syst. Nr. 1382) (R und R_1 = CH_3); vgl. indessen auch Weiss, Woidich, *M.* **47**, 428.

I. $CH_3·CO$, $R·O_2C$ >CH·CH:C·CO·C< $CO·CH_3$, $CO_2·R_1$ (mit Brücke OC·CH:CH)

II. $CH_3·CO$, $R·O_2C$ >C:CH·HC·CO·C< $CO·CH_3$, $CO_2·R_1$ (mit Brücke OC·CH:CH)

Verbindung $C_{16}H_{16}O_8$ (H 878). Zur Konstitution vgl. Weiss, Woidich, *M.* **47**, 428.

β-Äthoxy-α-acetyl-acrylsäure-methylester, α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-methylester $C_8H_{12}O_4$ = C_2H_5·O·CH:C(CO·CH_3)·CO_2·CH_3 (H 878). Liefert bei Einw. von festem Natriumacetessigsäure-methylester unter Äther bei Zimmertemperatur α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-dimethylester (Feist, Delfs, Langenkamp, *B.* **59**, 2966). Reagiert analog mit Natriumacetessigsäure-äthylester unter Bildung von α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-γ-methylester-α-äthylester (F., D., L.). Liefert bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-dimethylester und 1 Atom Natrium in absol. Alkohol auf dem Wasserbad unter Ausschluß der Feuchtigkeit Dimethylxanthophansäure (Syst. Nr. 1382), bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-diäthylester unter den gleichen Bedingungen Methyläthylxanthophansäure (F., D., L.).

β-Äthoxy-α-acetyl-acrylsäure-äthylester, α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{14}O_4$ = C_2H_5·O·CH:C(CO·CH_3)·CO_2·C_2H_5 (H 878; E I 303). Gibt bei der Kondensation mit Guanidincarbonat in Natriumäthylat-Lösung 2-Imino-4-methyl-dihydropyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Mitter, Palit, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 64; *C.* **1926** I, 118). Liefert bei Einw. von festem Natriumacetessigsäure-methylester α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-α-methylester-γ-äthylester (Feist, Delfs, Langenkamp, *B.* **59**, 2966). Die mit Natriumacetessigester auf dem Wasserbad neben anderen Produkten entstehende Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ (Liebermann, *B.* **39**, 2073) ist 1.6-Dimethyl-2 (oder 4)-acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(4.7 oder 2.7)-diäthylester (F., Janssen, Chou-Ay Chen, *B.* **60**, 202). Liefert bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-diäthylester und 1 Atom Natrium in absol. Alkohol auf dem Wasserbad unter Ausschluß der Feuchtigkeit Diäthylxanthophansäure (Syst. Nr. 1382) (F., D., L.); reagiert mit α.γ-Diacetyl-glutaconsäure-dimethylester unter gleichen Bedingungen unter Bildung von Methyläthylxanthophansäure. Liefert mit Resorcin in alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad 7-Oxy-3-acetyl-cumarin (Weiss, Merksammer, *M.* **50**, 121). In analoger Reaktion entsteht mit Resacetophenon 7-Oxy-3.6-diacetyl-cumarin (Wei., Woidich, *M.* **47**, 431; Wei., M., *M.* **50**, 117). Liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Benzamidin und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(5)-äthylester (Mitter, Bardhan, *Soc.* **123**, 2180). Reagiert analog mit salzsaurem p-Tolamidin (M., B.), Anisamidin und β-Naphthamidin (M., B.).

Äthylxanthophansäure (H 880). Die Äthylxanthophansäure von Liebermann, Lindenbaum (*B.* **40**, 3576) hat nach Feist, Delfs, Langenkamp (*B.* **59**, 2963) die Konstitution I oder II (Syst. Nr. 1382) (R und R_1 = C_2H_5).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_5$ (H 881). Die von Liebermann, Truchsäss (*B.* **42**, 1410) dargestellte Verbindung wurde als 1.6-Dimethyl-2 (oder 4)-acetyl-naphthalin-dicarbonsäure-(4.7 oder 2.7) erkannt (Feist, Janssen, Chou-Ay Chen, *B.* **60**, 205). Ihr Diäthylester ist die Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ (H 881).

Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$(?). *B.* Aus α-Äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester und Natriumacetessigsäure-äthylester auf dem Wasserbad (Feist, Janssen, Chou-Ay Chen, *B.* **60**, 202). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66—68°. Kp_{12}: 177°. Kryoskopische Mol.-Gew.-

Bestimmung in Benzol: F., J., CH. Unlöslich in Soda-Lösung und verd. Natronlauge. — Läßt sich zu einer Verbindung $C_8H_8O_4$(?) verseifen.

Verbindung $C_8H_8O_4$(?). *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ (s. o.) durch Verseifung (FEIST, JANSSEN, CHOU-AY CHEN, *B.* **60**, 203). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 245° und erweicht bei 250°. — Zeigt mit Eisenchlorid Rotfärbung.

β-Äthoxy-α-chloracetyl-acrylsäure-äthylester, γ-Chlor-α-äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{13}O_4Cl = C_2H_5\cdot O\cdot CH{:}C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Sieden von 1 Mol γ-Chlor-acetessigester mit 1 Mol Orthoameisensäureäthylester und 2 Mol Acetanhydrid (BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1897). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 98°. Kp_{13}: 160—165°. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Wird durch Erwärmen mit Wasser in γ-Chlor-α-oxymethylen-acetessigsäure-äthylester übergeführt.

β-Äthoxy-α-bromacetyl-acrylsäure-äthylester, γ-Brom-α-äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester $C_9H_{13}O_4Br = C_2H_5\cdot O\cdot CH{:}C(CO\cdot CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog wie γ-Chlor-α-äthoxymethylen-acetessigsäure-äthylester (BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1899). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 85°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Zerfließt an der Luft unter Verseifung zu γ-Brom-α-oxymethylen-acetessigsäure-äthylester.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

2-Oxy-3-oxo-4-methyl-pentadien-(1.4)-carbonsäure-(1), β-Oxy-γ-oxo-δ-methyl-$\Delta^{\alpha.\delta}$-hexadiensäure $C_7H_8O_4 = CH_2{:}C(CH_3)\cdot CO\cdot C(OH){:}CH\cdot CO_2H$.

β-Methoxy-γ-oxo-δ-methyl-$\Delta^{\alpha.\delta}$-hexadiensäure bzw. **2-Oxy-3-methoxy-5-oxo-2-isopropenyl-dihydrofuran, Penicilliumsäure** $C_8H_{10}O_4 = CH_2{:}C(CH_3)\cdot CO\cdot C(O\cdot CH_3){:}CH\cdot CO_2H$ bzw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C{=\!=\!=}CH\\ CH_2{:}C(CH_3)\cdot C(OH)\cdot O\cdot CO\end{array}$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (ALSBERG, BLACK, *Bl. Bur. Plant Ind.* **270** [1913], 15; *C.* **1914** II, 1169). — Zur Konstitution vgl. BIRKINSHAW, OXFORD, RAISTRICK, *Biochem. J.* **30** [1936], 397. — *V.* und *Darst.* Durch Extraktion von Reinkulturen von Penicillium puberulum Bainier mit Chloroform (A., B.; vgl. A., B., *Chem. Abstr.* **6** [1912], 638; **7** [1913], 3992). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser), die bei 64—65° (unkorr.) schmelzen. Verwittert an der Luft. Schmilzt wasserfrei bei 86—87° (unkorr.) unter Zersetzung (A., B.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther, löslich in kaltem Wasser (ca. 2:100), leicht löslich in heißem Wasser (A., B.). — Reagiert sauer gegen Lackmus und Phenolphthalein, zersetzt Carbonate in der Kälte. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze, ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. Beständig gegen Mineralsäuren, sehr empfindlich gegen Alkalien. Liefert mit Phenylhydrazin gelbe Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 171° (unkorr.) (A., B.). — Reizt die Schleimhäute stark. Ist giftig. Über die physiologische und toxische Wirkung vgl. A., B. — Gibt mit Liebermanns Reagens eine karminrote Färbung. — Magnesiumsalz. Wasserhaltige Platten, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. 1.3-Dioxy-2-oxo-propan-carbonsäure-(1), α.γ-Dioxy-β-oxo-buttersäure, α.γ-Dioxy-acetessigsäure $C_4H_6O_5 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form.

α.γ-Dimethoxy-acetessigsäure-methylester $C_7H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxyessigsäuremethylester durch Einw. von Natrium (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **127**, 168 Anm.). — Kp_{17}: 129°. — Die Natriumverbindung liefert beim Kochen mit 3.4.5-Triacetoxy-benzoylchlorid in absol. Äther, Behandeln des Reaktionsprodukts mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge in einer Wasserstoffatmosphäre erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Siedehitze und Erhitzen mit Acetylchlorid 3.4.5-Triacetoxy-ω-methoxy-acetophenon und ein dunkles Öl (GATEWOOD, R., *Soc.* **1926**, 1966).

α.γ-Dimethoxy-acetessigsäure-äthylester $C_8H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methoxyessigsäureäthylester durch Einw. von Natrium unter Eiskühlung (PRATT, ROBINSON, *Soc.* **127**, 168, 1184 Anm.; ROBERTSON, ROBINSON, *Soc.* **1926**, 1954 Anm.). — Öl. Kp_{15}: 130° (P., R.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Die Natriumverbindung liefert mit Benzoylchlorid bei nachfolgendem Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure wenig Phenylglyoxal, beim Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge wenig ω-Methoxy-acetophenon (P., R.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

2. 1.7-Dioxy-4-oxo-heptan-carbonsäure-(3), ε-Oxy-β-oxo-α-[β-oxy-äthyl]-n-capronsäure, γ-Oxy-α-[γ-oxy-butyryl]-buttersäure $C_8H_{14}O_5 = HO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

1.7-Diäthoxy-4-imino-3-cyan-heptan, [γ-Äthoxy-propyl]-[γ-äthoxy-α-cyan-propyl]-ketimid, γ.γ'-Diäthoxy-α-cyan-dipropylketimid $C_{12}H_{22}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von γ-Äthoxy-butyronitril mit Äthylmagnesiumbromid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 493; *C.* **1925** I, 388). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 206—208°. D_4^{20}: 0,9939. n_D^{20}: 1,4971. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Verhalten beim Erwärmen mit konz. Salzsäure: B.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. 1-Oxy-3.4-dioxo-butan-carbonsäure-(2), β.γ-Dioxo-α-oxymethyl-buttersäure, Oxymethyl-oxalessigsäure $C_5H_6O_5 = OHC \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot OH$.

γ.γ-Diäthoxy-α-methoxymethyl-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Umsetzung von Methyl-chlormethyläther mit der Natriumverbindung des γ.γ-Diäthoxy-acetessigsäure-äthylesters in Äther (RUGELEY, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 3000). — Kp_4: 130°. n_D^{20}: 1,4387.

2. 1-Oxy-2.4-dioxo-pentan-carbonsäure-(3), Acetyl-glykoloyl-essigsäure $C_6H_8O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Bis-[β.δ-dioxo-γ-cyan-pentyl]-sulfid, β.δ.β'.δ'-Tetraoxo-γ.γ'-dicyan-dipentylsulfid, γ.γ'-Thio-bis-[α-acetyl-acetessigsäure-nitril] $C_{12}H_{12}O_4N_2S = [CH_3 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei längerem Aufbewahren von Thiobisacetyldiacetonitril (s. u.) in 1n-Natronlauge und Ansäuern (BENARY, LAU, *B.* **56**, 594). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und 50%iger Essigsäure, löslich in Methanol und Essigester, schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther. — Leicht löslich in verd. Sodalösung. Reagiert gegen Lackmus sauer. — Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid einen roten Niederschlag.

Bis-[β-oxo-δ-imino-γ-cyan-pentyl]-sulfid, β.β'-Dioxo-δ.δ'-diimino-γ.γ'-dicyan-dipentylsulfid, Thiobisacetyldiacetonitril $C_{12}H_{14}O_2N_4S = [CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CH_2]_2S$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Kaliumhydrosulfid auf β-Amino-α-chlor-acetyl-crotonsäure-nitril in Alkohol unter Kühlung (BENARY, LAU, *B.* **56**, 593). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 178—179°. Leicht löslich in heißem Wasser und Aceton, schwer in kaltem Wasser, Äther, Essigester, Methanol, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Alkalien. — Bei längerem Aufbewahren in 1n-Natronlauge und nachfolgendem Ansäuern entsteht γ.γ'-Thio-bis-[α-acetyl-acetessigsäure-nitril] (s. o.).

3. 11-Oxy-8.9-dioxo-heptadecan-carbonsäure-(1), λ-Oxy-θ.ι-dioxo-stearinsäure $C_{18}H_{32}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$.

λ-Oxy-ι-oxo-θ.θ-bis-acetoxymercuri-stearinsäure $C_{22}H_{38}O_8Hg_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C[Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Ricinstearolsäure und Quecksilber(II)-acetat in Eisessig bei 70—100° (MYDDLETON, BERCHEM, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2265). — $Hg(C_{22}H_{37}O_8Hg_2)_2$. Mikroskopische Nadeln (aus verd. Essigsäure). — Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure λ-Oxy-ι-oxo-stearinsäure.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

6-Oxy-5-oxo-4-acetyl-hepten-(1)-carbonsäure-(4), α-Allyl-α-lactyl-acetessigsäure $C_{10}H_{14}O_5 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

α-Allyl-α-[O-acetyl-lactyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{20}O_6 = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3)\cdot(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Acetylmilchsäure-chlorid (H 3, 283) auf die Natriumverbindung des α-Allyl-acetessigsäure-äthylesters in Äther anfangs unter Kühlung, später auf dem Wasserbad (HELFERICH, KEINER, *B.* 57, 1617). — Kp_{14}: 167—168°. D_4^{20}: 1,0950. $n_D^{19,5}$: 1,4590.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. **2-Oxy-1-oxo-äthan-dicarbonsäure-(1.2), Oxy-oxo-bernsteinsäure, Oxy-oxalessigsäure** $C_4H_4O_6 = HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α.β-Dioxy-äthylen-α.β-dicarbonsäure, S. 346.

Äthoxy-oxo-bernsteinsäure-diäthylester, Äthoxy-oxalessigsäure-diäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form (H 882). Thermische Zersetzung bei 183,5°: WATSON, *Pr. roy. Soc.* [A] 108, 139; *C.* 1925 II, 1582.

2. **2-Oxy-1-oxo-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Oxy-α'-oxo-α-methyl-bernsteinsäure, α-Oxal-milchsäure** $C_5H_6O_6 = HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Citraweinsäure mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat bei —18° (GOEBEL, *Am. Soc.* 47, 1996). — Nur in Lösung erhalten. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Milchsäurealdehyd und Kohlendioxyd. Liefert mit verdünnter wäßriger Bariumhydroxyd-Lösung bei 0° α.β-Dioxo-buttersäure und geringe Mengen Milchsäurealdehyd.

3. **2-Oxy-4-oxo-pentan-dicarbonsäure-(1.2), α-Oxy-γ-acetyl-brenzweinsäure, β-Acetonyl-äpfelsäure** $C_7H_{10}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 883). *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-2.3-dihydro-furan-tricarbonsäure-(2.3.4)-triäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge, nachfolgenden Erhitzen zur Trockne und Extrahieren mit Aceton (ING, PERKIN, *Soc.* 125, 1829). — Krystalle (aus Wasser). F: 150°.

4. **4-Oxy-2-oxo-3.3-dimethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.1), [β-Oxy-α.α-dimetyl-butyryl]-malonsäure** $C_9H_{14}O_6 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

δ-Acetoxy-β-oxo-γ.γ-dimethyl-α-cyan-n-capronsäure-methylester, [β-Acetoxy-α.α-dimethyl-butyryl]-cyanessigsäure-methylester $C_{12}H_{17}O_5N = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Kochen von Natriumcyanessigsäuremethylester mit β-Acetoxy-α.α-dimethyl-buttersäure-chlorid in Äther (ANSCHÜTZ, QUITMANN, *A.* 462, 99). — Öl. $Kp_{0,5-1}$: 108°. Löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure 4.6-Dioxo-2.3.3-trimethyl-tetrahydropyran. Mit Eisenchlorid in Alkohol entsteht eine tiefrotviolette Färbung. — Ammoniumsalz. Farblos, färbt sich allmählich gelb. Sehr hygroskopisch. — $AgC_{12}H_{16}O_5N$. Schmutzig weißer, mehliger Niederschlag.

δ-Acetoxy-β-oxo-γ.γ-dimethyl-α-cyan-n-capronsäure-äthylester, [β-Acetoxy-α.α-dimethyl-butyryl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{19}O_5N = CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Kochen von Natriumcyanessigsäureäthylester mit β-Acetoxy-α.α-dimethyl-buttersäure-chlorid in Äther (ANSCHÜTZ, QUITMANN, *A.* 462, 100). — Öl. $Kp_{0,5-1}$: 110—112°. — Bei der Einw. von konz. Salzsäure entsteht 4.6-Dioxo-2.3.3-trimethyl-tetrahydropyran. — $AgC_{13}H_{18}O_5N$.

5. **6-Oxy-3-oxo-octan-dicarbonsäure-(1.8), γ-Oxy-γ'-oxo-sebacinsäure, Pseudotetrahydroanemonsäure** $C_{10}H_{16}O_6$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus ζ-Jod-γ-oxo-sebacinsäure beim Behandeln mit Wasser oder mit verd. Alkalilaugen (FUJITA, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 474, S. 2; *C.* **1921** III. 1411). — Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure wieder ζ-Jod-γ-oxo-sebacinsäure (F.).

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

1.2.3.5-Tetraoxy-4-oxo-pentan-carbonsäure-(1), α.β.γ.ε-Tetraoxy-δ-oxo-n-capronsäure, 5-Keto-d-gluconsäure („Oxyglykonsäure") $C_6H_{10}O_7$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH(OH)]_3\cdot CO_2H$ (H 883) s. Syst. Nr. 4753 O.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

2.4-Dioxy-3-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.1), [α.γ-Dioxy-β-oxo-propyl]-malonsäure $C_6H_8O_7$ = $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Oxy-4-sulfoxy-2.3-isopropylidendioxy-butan-dicarbonsäure-(1.1) $C_9H_{14}O_{11}S$ = $HO\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C(OH)$——$CH\cdot CH(CO_2H)_2$ (mit $O\cdot C(CH_3)_2\cdot O$ brückengebunden). Zur Konstitution vgl. OHLE, NEUSCHELLER, *B.* **62**, 1655. — *B.* Das Trikaliumsalz entsteht neben dem Dikaliumsalz der Glykolsäure-schwefelsäure aus dem Kaliumsalz der β-Diacetonfructose-schwefelsäure bei der Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung bei 100° (O., N.). — Das Trikaliumsalz wird von 1n-Salzsäure bei 18° nur langsam angegriffen und liefert bei 1-stdg. Kochen mit 1n-Salzsäure Methylglyoxal;; nach 1-stdg. Kochen mit 1n-Schwefelsäure wurde Glykolsäure isoliert (O., N.). — $K_3C_9H_{11}O_{11}S + 2H_2O$. Krystalle. Verliert beim Aufbewahren im Exsiccator 0,5 Mol Krystallwasser. Die bei 100° getrocknete Substanz nimmt an der Luft nur 1,5 Mol H_2O wieder auf. $[\alpha]_D^{20}$: +30,5°. Ist in verd. Methanol leichter löslich als das Dikaliumsalz der Glykolsäure-schwefelsäure.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. **4-Oxy-2.6-dioxo-7-methyl-octan-dicarbonsäure-(3.4)** $C_{11}H_{16}O_7$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

4-Oxy-6-oxo-2-imino-7-methyl-octan-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester bzw. **4-Oxy-6-oxo-2-amino-7-methyl-octen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester** $C_{15}H_{25}O_6N$ = $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ bzw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isobutyrylbrenztraubensäure-äthylester und β-Amino-crotonsäure-äthylester unter Kühlung (MUMM, BÖHME, *B.* **54**, 733). — Krystalle (aus Essigester). F: 87°. — Liefert beim Aufbewahren mit oder ohne Lösungsmittel, schneller beim Erwärmen 2-Methyl-6-isopropyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester.

2. **4-Oxy-2.6-dioxo-7.7-dimethyl-octan-dicarbonsäure-(3.4)** $C_{12}H_{18}O_7$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$.

4-Oxy-6-oxo-2-imino-7.7-dimethyl-octan-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester bzw. **4-Oxy-6-oxo-2-amino-7.7-dimethyl-octen-(2)-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester** $C_{16}H_{27}O_6N$ = $CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$ bzw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Trimethylacetyl-brenztraubensäure-äthylester und β-Amino-crotonsäure-äthylester unter Kühlung (MUMM, BÖHME, *B.* **54**, 734). — Säulen (aus Essigester). F: 94°. Leicht löslich

in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Spaltet bereits bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen 2 Mol Wasser ab unter Bildung von 2-Methyl-6-tert.-butyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

2.3.4-Trioxy-1-oxo-butan-dicarbonsäure-(1.4), α.β.β'-Trioxy-α'-oxo-adipinsäure $C_6H_8O_8$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$. Inakt. Form. *B.* Aus dem Diphosphorsäureester der akt. Form bei mehrtägigem Kochen oder mehrstündigem Erhitzen auf 125—130° mit 1n-Alkalilauge (POSTERNAK, *C. r.* **187**, 1167). Wurde nicht ganz rein erhalten. — Sirup. Löslich in Äther. — Reagiert stark sauer. Reduziert Fehlingsche Lösung. Gibt mit Phloroglucin und Orcin Niederschläge.

Diphosphorsäureester der akt. Form $C_6H_{10}O_{14}P_2$ = $HO_2C\cdot CH[O\cdot PO(OH)_2]\cdot CH(OH)\cdot CH[O\cdot PO(OH)_2]\cdot CO\cdot CO_2H$ (?). *V.* Im Pferdeblut (POSTERNAK, *C. r.* **187**, 1166). Wurde nicht ganz rein erhalten (P.). — $[\alpha]_D$: +8,88°. Spezifische Drehung nach Neutralisation mit Ammoniak: +15,04°. — Bei mehrtägigem Kochen oder mehrstündigem Erhitzen auf 125—130° mit 1n-Alkalilauge entsteht die inaktive Säure (s. o.). Reduziert Fehlingsche Lösung. Farbreaktionen: P.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

1.5-Dioxo-2.4-bis-oxymethyl-pentan-dicarbonsäure-(1.5), α.α'-Dioxo-β.β'-bis-oxymethyl-pimelinsäure, Pentamethylenglykol-β.β'-dioxalylsäure $C_9H_{12}O_8$ = $HO_2C\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO\cdot CO_2H$. Siehe das Dilacton, $C_9H_8O_6$, Syst. Nr. 2797.

6. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

2-Oxy-1.1.3.3-tetrakis-oxymethyl-propan-carbonsäure-(2)-oxalylsäure-(1), α-Oxy-β.β.β'.β'-tetrakis-oxymethyl-β-oxal-isobuttersäure $C_{10}H_{16}O_{10}$ = $(HO\cdot CH_2)_2CH\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C(CH_2\cdot OH)_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Die Alkalisalze entstehen bei der Behandlung des Dilactons nebenstehender Formel mit wäßriger oder methylalkoholischer Alkalilauge (FEOFILAKTOW, *B.* **59**, 2773). — Natriumsalz. Glasartige Masse (F.). — $K_2C_{10}H_{14}O_{10}$ + $2CH_4O$. Teilweise krystallinischer Niederschlag (F.). Sehr hygroskopisch. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_{10}$. Unbeständiges amorphes Pulver, welches sich bald dunkel färbt. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung zersetzt sich langsam, schneller beim Erwärmen (F.). — Bleisalz. Wurde nicht rein erhalten. Schwer löslich in Wasser (F.).

```
              CH2—O
               |     >CO
HO·CH2·CH ——— C
               |    OH
      HO·CH2·C ——— C=O
               |      >CO
              CH2—O
```

[GOTTFRIED]

V. Sulfinsäuren.

1. Methansulfinsäure, Methylsulfinsäure $CH_4O_2S = CH_3 \cdot SO_2H$ (H 1). *B.* Durch Reduktion von Methansulfonsäurechlorid mit Zinkstaub (BAZLEN, *B.* **60**, 1479). Neben Azidobenzol bei der Einw. von 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf Methansulfonsäureamid in verd. Natronlauge (DUTT, *Soc.* **125**, 1464). — Die Salze entfärben Jod-Lösung in der Kälte nur langsam; erst beim Erwärmen auf 95° wird die zur Umwandlung in Sulfonsäure erforderliche Menge Jod verbraucht (B.). Entfärbt Indigo-Lösung nicht (B.). Beim Behandeln mit 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid-Lösung entsteht N'-Methansulfonyl-N-phenyl-diimid (Syst. Nr. 2092) (D.).

Trichlormethansulfinsäure $CHO_2Cl_3S = CCl_3 \cdot SO_2H$ s. S. 16.

2. Äthansulfinsäure, Äthylsulfinsäure $C_2H_6O_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ (H 1). *B.* Neben Äthylen beim Erhitzen von Diäthylsulfon mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 200° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 3128). Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid unter Kühlung (KARVE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 140; *C.* **1926** I, 562). — Die Salze reagieren mit Jod-Lösung wie die Salze der Methansulfinsäure (BAZLEN, *B.* **60**, 1479). Entfärbt Indigo-Lösung nicht (B.). — $Mg(C_2H_5O_2S)_2 + 2H_2O$. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **173**, 712.

3. Sulfinsäuren $C_3H_8O_2S$.

1. ***Propan-sulfinsäure-(1), Propylsulfinsäure*** $C_3H_8O_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ (H 2). *B.* Neben Äthylen beim Erhitzen von Äthylpropylsulfon mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 200° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2340). — $AgC_3H_7O_2S$. Blättchen (aus Wasser).

2. ***Propan-sulfinsäure-(2), Isopropylsulfinsäure*** $C_3H_8O_2S = (CH_3)_2CH \cdot SO_2H$. *B.* Neben Propylen beim Erhitzen von Diisopropylsulfon mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 200° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2341). — $AgC_3H_7O_2S$.

4. 2-Methyl-butan-sulfinsäure-(4), Isoamylsulfinsäure $C_5H_{12}O_2S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$ (H 2). *B.* Neben Äthylen beim Erhitzen von Äthylisoamylsulfon mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 200° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2341). — $AgC_5H_{11}O_2S$. Krystalle.

5. Octan-sulfinsäure-(1), n-Octylsulfinsäure $C_8H_{18}O_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot SO_2H$. *B.* Neben Äthylen beim Erhitzen von Äthyl-n-octyl-sulfon mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 200—270° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1928**, 3130). — $Fe(C_8H_{17}O_2S)_3$.

VI. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n+2}O_3S$.

1. Methansulfonsäure, Methylsulfonsäure $CH_4O_3S = CH_3 \cdot SO_3H$ (H 4; E I 308). *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Dimethylsulfat in eine siedende Lösung von Na_2SO_3 in verdünntem Methanol (DUTT, *Soc.* **125**, 1463) oder Wasser (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1272). Beim Erwärmen von Methylrhodanid mit 3 Vol. Salpetersäure (D: 1,4) (ARNDT, MILDE, ECKERT, *B.* **56**, 1979 Anm. 5). — F: 20° (BERTHOUD, *Helv.* **12**, 863). D^0: 1,5020; $D^{17,6}$: 1,4844; $D^{44,0}$: 1,4669; $D^{64,1}$: 1,4375; $D^{88,6}$: 1,4259; $D^{99,2}$: 1,4174 (B.; *Helv.* **12**, 860). Relative Viscosität bei 18°, 20° und 25°: B. Oberflächenspannung bei 32,4°: 49,39,

bei 73,2°: 45,75 dyn/cm (B.). n_D^{16}: 1,4317 (B.). Durch thermische Analyse des Systems mit Wasser wurden ein Monohydrat vom Schmelzpunkt 11° und ein Trihydrat vom Schmelzpunkt —51,7° nachgewiesen (B.). Lösungswärme in Wasser bei 18°: B. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B.

Methansulfonsäure-methylester, asymm. Dimethylsulfit $C_2H_6O_3S = CH_3\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 4). *B.* Aus Methyljodid und Silbersulfit in Äther (STRECKER, SPITALER, *B.* **59**, 1767). — Kp_{750}: 203°; Kp_{13}: 110°. An drei Präparaten wurde gefunden: $D_4^{17,2}$: 1,2979; $n_{He}^{17,2}$: 1,4133; $D_4^{16,3}$: 1,2985; $n_{He}^{16,3}$: 1,4144 und $D_4^{16,2}$: 1,2988; $n_{He}^{16,2}$: 1,4142; Brechungsindices für H_α, H_β und H_γ: ST., SP.

Methansulfonsäure-chlorid, Methansulfochlorid $CH_3O_2ClS = CH_3\cdot SO_2Cl$ (H 5; E I 308). *B.* Beim Erhitzen von methansulfonsaurem Natrium mit Phosphoroxychlorid auf 130—150° (DUTT, *Soc.* **125**, 1463). Aus Methylmagnesiumjodid und Sulfurylchlorid in Äther bei ca. 10° (CHERBULIEZ, SCHNAUDER, *Helv.* **6**, 256). — Kp_{754}: 159° (ARNDT, MILDE, ECKERT, *B.* **56**, 1979 Anm. 5); Kp_{17}: 58° (CH., SCH.).

Methansulfonsäure-bromid, Methansulfobromid $CH_3O_2BrS = CH_3\cdot SO_2Br$. *B.* Aus Methylmagnesiumbromid und Sulfurylchlorid in Äther bei ca. 10° (CHERBULIEZ, SCHNAUDER, *Helv.* **6**, 256). — Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch. Kp: 173° (unter teilweiser Zers.); Kp_{16}: 72—73°.

Jod-tris-methansulfonat $C_3H_9O_9IS_3 = (CH_3\cdot SO_2\cdot O)_3I$. *B.* Aus Jodtriacetat (E II **2**, 174) und der berechneten Menge Methansulfonsäure (FICHTER, STERN, *Helv.* **11**, 1262). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser unter Jodabscheidung.

Methansulfonsäure-amid, Methansulfamid $CH_5O_2NS = CH_3\cdot SO_2\cdot NH_2$ (H 5; E I 308). *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Methansulfochlorid in Benzol mit trockenem Ammoniak und folgenden Erwärmen (DUTT, *Soc.* **125**, 1464). — Plättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 84—85° (D.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser, löslich in verd. Alkalilaugen (D.). — Bleibt beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung unverändert (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **123**, 2513). Gibt bei der Einw. von 1 Mol Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in verd. Natronlauge Azidobenzol und Methansulfinsäure (D.). Bei der Umsetzung mit 1 Mol p-Toluoldiazoniumchlorid-Lösung in verd. Natronlauge erhält man 4-Azido-toluol und N′-Methansulfonyl-N-p-tolyl-diimid (Syst. Nr. 2096) (D.).

Trichlormethansulfochlorid $CO_2Cl_4S = CCl_3\cdot SO_2Cl$ s. S. 16.

2. Äthansulfonsäure, Äthylsulfonsäure $C_2H_6O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 5; E I 309). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von verd. Ammoniumdisulfit-Lösung auf Äthylen (KOLKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 314). Bei der Oxydation von Äthylmercaptan (BIRCH, NORRIS, *Soc.* **127**, 1941) und von Diäthyldisulfid (BIRCH, N., *Soc.* **127**, 1938) mit Natriumhypochlorit-Lösung. Durch Einw. von Sauerstoff auf Nitrosyläthylmercaptid (E II **1**, 347) unter Kühlung (LECHER, SIEFKEN, *B.* **59**, 1321). — F: —17° (BERTHOUD, *Helv.* **12**, 863). D^0: 1,3568; D^{13}: 1,3444; D^{25}: 1,3341; D^{35}: 1,3241; D^{45}: 1,3153; D^{55}: 1,3065; D^{75}: 1,2889; D^{95}: 1,2709 (BE.). Relative Viscosität bei 18°, 20° und 25°: BE. Oberflächenspannung bei 18,4°: 44,25, bei 33,4°: 42,98, bei 73,6°: 39,68 dyn/cm (BE.). n_D^{16}: 1,4340 (BE.). Durch thermische Analyse des Systems mit Wasser wurde ein Monohydrat (F: 5,4°) nachgewiesen (BE.). Lösungswärme in Wasser bei 18°: BE. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BE. — Wirkung auf Bakterien: CHURCHMAN, *J. exp. Medicine* **37**, 5; *C.* **1923** I, 692. — $NaC_2H_5O_3S + H_2O$. Reflexionsmaximum im Ultrarot: SIHVONEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **20**, Nr. 7, S. 8; *Z. Phys.* **20**, 274; *C.* **1924** I, 859. — $KC_2H_5O_3S + H_2O$. Reflexionsmaximum im Ultrarot: S.

Dichlor-äthansulfonsäure $C_2H_4O_3Cl_2S$, vielleicht $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot SO_3H$ (H 6). Wird auch von MÜLLER, METZGER (*J. pr.* [2] **114**, 126) als 1.2-Dichlor-äthan-sulfonsäure-(1) (E II **1**, 676) aufgefaßt.

Äthansulfonsäure-methylester $C_3H_8O_3S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$ (H 6). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther Toluol und Äthylphenylsulfon (GILMAN, ROBINSON, *Bl.* [4] **45**, 639).

Äthansulfonsäure-äthylester, asymm. Diäthylsulfit $C_4H_{10}O_3S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 6; E I 309). Kp_{745}: 207° (STRECKER, SPITALER, *B.* **59**, 1768). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2121. An 3 Präparaten wurde beobachtet: D_4^{16}: 1,1549; n_{He}^{16}: 1,4230; $D_4^{15,9}$: 1,1547; $n_{He}^{15,9}$: 1,4232; $D_4^{15,8}$: 1,1551; $n_{He}^{15,8}$: 1,4228; Brechungsindices für H_α, H_β und H_γ: ST., SP. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **173**, 712.

l(—)-Äthansulfonyl-äpfelsäure-dimethylester $C_8H_{14}O_7S = C_2H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Zugeben von Äthansulfochlorid zu l(—)-Äpfel-

säuredimethylester in Pyridin bei —10° und folgendem Aufbewahren bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2403). — Kp_1: 167—168°. $[\alpha]_{546}^{18}$: —43,42° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 18°: F., N.

l(—)-Äthansulfonyl-äpfelsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_7S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch allmähliche Einw. von Äthansulfochlorid auf ein auf —10° abgekühltes Gemisch von l(—)-Äpfelsäurediäthylester und Pyridin und folgendes Aufbewahren bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2403). — $Kp_{0,5}$: 154—155°. $[\alpha]_{546}^{20}$: —41,94°; $[\alpha]_{546}^{100}$: —40,77° (unverdünnt). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 18° und 100°: F., N.

Äthansulfonsäure-chlorid, Äthansulfochlorid $C_2H_5O_2ClS = C_2H_5 \cdot SO_2Cl$ (H 6; E I 309). *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf äthansulfonsaures Natrium anfangs unter Kühlung, dann bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2403). Aus Äthylmagnesiumchlorid oder Äthylmagnesiumjodid und Sulfurylchlorid in Äther bei 10° (CHERBULIEZ, SCHNAUDER, *Helv.* **6**, 256). — Kp_{13}: 65° (CH., SCH.).

Äthansulfonsäure-bromid, Äthansulfobromid $C_2H_5O_2BrS = C_2H_5 \cdot SO_2Br$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Sulfurylchlorid in Äther bei 10° (CHERBULIEZ, SCHNAUDER, *Helv.* **6**, 256). — Flüssigkeit von leicht stechendem Geruch, Kp_{13}: 80°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oberhalb 170°.

Äthansulfonsäure-amid, Äthansulfamid $C_2H_7O_2NS = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (H 6; E I 309). F: 59—60° (KOLKER, LAPWORTH, *Soc.* **127**, 314). Löslich in Wasser.

1-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_2H_4O_2Cl_2S = CH_3 \cdot CHCl \cdot SO_2Cl$ s. E II **1**, 674.

2-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1) $C_2H_5O_3ClS = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (H 6). *B.* Bei der Oxydation von β-Chlor-äthylmercaptan mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (DELÉPINE, ESCHENBRENNER, *Bl.* [4] **33**, 709); entsteht in analoger Weise bei der Oxydation von β.β'-Dichlor-diäthylsulfoxyd (BENNETT, *Soc.* **119**, 420), Bis-[β-chlor-äthyl]-trisulfid (MANN, POPE, VERNON, *Soc.* **119**, 640), [β-Chlor-äthyl]-[α.β-dichlor-vinyl]-sulfid, [β-Chlor-äthyl]-trichlorvinyl-sulfid oder α.α.β.β.β.β'-Hexachlor-diäthylsulfid (M., Po., *Soc.* **121**, 596; PHILLIPS, DAVIES, MUMFORD, *Soc.* **1929**, 542, 543). — $NH_4C_2H_4O_3ClS$. Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (korr.) (M., Po.). — $KC_2H_4O_3ClS$. Schuppen (aus Alkohol) (M., Po., V.).

2-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_2H_4O_2Cl_2S = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$ (H 7). *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf [β-Chlor-äthyl]-schwefelchlorid (E II **1**, 356) unter Kühlung (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 600). — Kp_{17}: 93—97°.

1.2-Dichlor-äthan-sulfonsäure-(1) $C_2H_4O_3Cl_2S = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot SO_3H$ s. E II **1**, 676.

2-Brom-äthan-sulfonsäure-(1) $C_2H_5O_3BrS = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (H 7). Darstellung des Natriumsalzes aus Äthylenbromid und Na_2SO_3 in siedendem ca. 70%igem Alkohol: MARVEL, BAILEY, SPARBERG, *Am. Soc.* **49**, 1835; *Org. Synth.* **10** [1930], 96.

2-Brom-äthan-sulfonsäure-(1)-chlorid $C_2H_4O_2ClBrS = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Brom-äthan-sulfonsäure-(1) und Phosphorpentachlorid (MARVEL, BAILEY, SPARBERG, *Am. Soc.* **49**, 1835). — Hellgelbes, zu Tränen reizendes Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{25}: 119—121°. D_{20}^{20}: 1,921. n_D^{20}: 1,5242. — Wird durch Wasser ziemlich leicht hydrolysiert.

3. Sulfonsäuren $C_3H_8O_3S$.

1. *Propan-sulfonsäure-(1), Propylsulfonsäure* $C_3H_8O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

Propansulfonsäure-propylester, asymm. Dipropylsulfit $C_6H_{14}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propyljodid und Silbersulfit in Äther (STRECKER, SPITALER, *B.* **59**, 1768). — Kp_{745}: 229°; Kp_{12}: 117°. An zwei Präparaten wurde ermittelt: $D_4^{15,5}$: 1,0761; $D_4^{15,6}$: 1,0759; n_α: 1,4265—1,4266; n_{He}: 1,4287; n_β: 1,4337—1,4338; n_γ: 1,4380 bei 15,5° bzw. 15,6°.

2-Chlor-propan-sulfonsäure-(1) $C_3H_7O_3ClS = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Bei längerem Kochen von β.β'-Dichlor-dipropylsulfid mit 60%iger Salpetersäure (POPE, SMITH, *Soc.* **119**, 398; vgl. COFFEY, *Soc.* **119**, 96). — $Ba(C_3H_6O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (P., SM.).

2.3-Dichlor-propan-sulfonsäure-(1) $C_3H_6O_3Cl_2S = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Bei längerem Kochen von β.γ.β'.γ'-Tetrachlor-dipropylsulfid oder β.γ.β'.γ'-Tetrachlor-dipropyldisulfid mit 50%iger Salpetersäure (POPE, SMITH, *Soc.* **121**, 1169). — $NH_4C_3H_5O_3Cl_2S$. Nadeln. — $Ba(C_3H_5O_3Cl_2S)_2$. Krystalle.

2. *Propan-sulfonsäure-(2), Isopropylsulfonsäure* $C_3H_8O_3S = (CH_3)_2CH \cdot SO_3H$

(H 8). *B.* Zur Bildung aus Isopropylmercaptan und Salpetersäure (D: 1,3) nach CLAUS (*B.* **5**, 660) vgl. BIRCH, NORRIS, *Soc.* **127**, 904. Bei der Oxydation von Isopropylmercaptan

oder Diisopropyldisulfid mit Natriumhypochlorit-Lösung (B., N., *Soc.* **127**, 1938, 1941). — $Ba(C_3H_7O_3S)_2$. Tafeln (B., N., *Soc.* **127**, 904).

4. Sulfonsäuren $C_4H_{10}O_3S$.

1. ***Butan-sulfonsäure-(2), sek. Butylsulfonsäure*** $C_4H_{10}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$.

a) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Bei der Spaltung von inaktiver Butan-sulfonsäure-(2) mit Strychnin in verd. Alkohol (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1167). — Das Natriumsalz ist rechtsdrehend. — Strychninsalz $C_4H_{10}O_3S + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: —29,3° (50%iger Alkohol; c = 1).

b) ***Linksdrehende Form.*** *B.* Bei der Oxydation von d-sek.-Butylmercaptan mit siedender Salpetersäure (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **63**, 90). — $[\alpha]_D^{20}$: —3,2° (verd. Salzsäure; c = 8). — Bariumsalz. Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: —3,1° (Wasser; c = 13).

c) ***Inaktive Form.*** *B.* Bei längerem gelindem Erhitzen von inakt. 2-Brom-butan mit wäßr. Na_2SO_3-Lösung (EVANS, MABBOTT, TURNER, *Soc.* **1927**, 1161, 1167). — Hygroskopische Tafeln. — $NaC_4H_9O_3S$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

3-Chlor-butan-sulfonsäure-(2) $C_4H_9O_3ClS = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Bei längerem Kochen von inakt. Bis-[3-chlor-butyl-(2)]-sulfid mit 60%iger Salpetersäure (POPE, SMITH, *Soc.* **119**, 399). — $Ba(C_4H_8O_3ClS)_2 + 2H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***2-Methyl-propan-sulfonsäure-(1), Isobutylsulfonsäure*** $C_4H_{10}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (H 8). *B.* Zur Bildung aus Isobutylmercaptan und Salpetersäure (D: 1,3) nach MYLIUS (*B.* **5**, 978) vgl. BIRCH, NORRIS, *Soc.* **127**, 905. Bei der Oxydation von Isobutylmercaptan mit Natriumhypochlorit-Lösung (B., N., *Soc.* **127**, 1941).

5. Sulfonsäuren $C_5H_{12}O_3S$.

1. ***Pentan-sulfonsäure-(2)*** $C_5H_{12}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$. Linksdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehendem Pentanthiol-(2) mit Bariumpermanganat in wäßr. Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 593). — $[\alpha]_D^{20}$: —3,3° (Salzsäure (?); c = 7). — $Ba(C_5H_{11}O_3S)_2$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —2,5° (Wasser; c = 11).

2. ***2-Methyl-butan-sulfonsäure-(1)*** $C_5H_{12}O_3S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von d-Amylmercaptan mit Bariumpermanganat in ca. 95%igem Aceton (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **84**, 596). — $[\alpha]_D^{25}$: +8,5° (Bariumsalz in verd. Salzsäure; c = 8). — $Ba(C_5H_{11}O_3S)_2$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{25}$: +5,1° (Wasser; c = 15).

6. 2-Methyl-pentan-sulfonsäure-(4) $C_6H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$.

Linksdrehende Form. *B.* Beim Kochen von rechtsdrehendem 2-Methyl-pentanthiol-(4) mit Salpetersäure (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **65**, 517). — $[\alpha]_D^{20}$: —6,7° (Bariumsalz in verd. Salzsäure; c = 7, bezogen auf freie Säure). — $Ba(C_6H_{13}O_3S)_2$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —4,9° (Wasser; c = 11).

7. Octan-sulfonsäure-(2) $C_8H_{18}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$.

Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Octanthiol-(2) mit Salpetersäure (D: 1,42) (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **59**, 476). — $[\alpha]_D$: +2,5° (Wasser; c = 5). — $Ba(C_8H_{17}O_3S)_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

8. Hexadecan-sulfonsäure-(1), Cetylsulfonsäure $C_{16}H_{34}O_3S = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot SO_3H$

(E I 310). *B.* Zur Bildung aus Cetylmercaptan und Kaliumpermanganat nach REYCHLER (*C.* **1913** II, 132, 491; **1914** I, 583) vgl. NORRIS, *Soc.* **121**, 2162. — Wird beim Aufbewahren an der Luft oder bei vollständigem Entfernen des Alkohols dunkelbraun, ohne die übrigen Eigenschaften zu ändern (N.). Die 0,75 n-wäßrige Lösung ist eine hellgelbe Paste und wird beim Erhitzen auf 90° beweglich; 0,1—0,02 n-Lösungen haben die Konsistenz gekochter Stärke-Lösungen, verdünntere Lösungen sind milchig (N.). Ultramikroskopische Untersuchungen an wäßr. Lösungen: DARKE, MCBAIN, SALMON, *Pr. roy. Soc.* [A] **98**, 405; *C.* **1922** II, 159. Dampfdruck wäßr. Lösungen bei 90°: N. Dichten wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration bei 90°: N. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 90°: N.

2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n}O_3S$.

1. Äthylensulfonsäure, Vinylsulfonsäure $C_2H_4O_3S = CH_2{:}CH\cdot SO_3H$.

Amid, Äthylensulfonamid $C_2H_5O_2NS = CH_2{:}CH\cdot SO_2\cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der H 27, 3 als Sultam der 2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1) (Anhydrotaurin) beschriebenen Verbindung zu (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 120, 125). — *B.* Beim Leiten von Ammoniak in eine Lösung von Äthan-disulfochlorid-(1.2) in Äther (CL., CO.; vgl. KÖHLER, *Am.* **19**, 744). — F: 87° (CL., CO.).

2. Propen-sulfonsäure-(2), Isopropenylsulfonsäure $C_3H_6O_3S = CH_2{:}C(CH_3)\cdot SO_3H$.

Chlorid, Isopropenylsulfochlorid $C_3H_5O_2ClS = CH_2{:}C(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der β-Oxy-propan-β-sulfonsäure (E II 1, 715) oder von β-Methoxy-propan-β-sulfonsäure bzw. deren Natriumsalz mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 120° (SCHROETER, *B.* **61**, 1622). — Öl. Kp_{17}: 90—100°. — Reizt stark die Schleimhäute.

B. Disulfonsäuren.

1. Äthan-disulfonsäure-(1.2) $C_2H_6O_6S_2 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 11; E I 310). *B.* Neben Benzoesäure bei der Oxydation von Benzaldiäthylentrisulfid $C_6H_5\cdot CH{<}{S\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop S\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}S$ (Syst. Nr. 2952) mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 100° (RÂY, *Soc.* **125**, 1144). Beim Erhitzen von Diäthylen-1.2.5.6-tetrasulfid (Syst. Nr. 3008) mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 100° (OTTO, RÖSSING, *B.* **20** [1887], 2082; RÂY, *Soc.* **123**, 2178).

H 11, Z. 13 v. u. statt „Leicht" lies „Schwer".

Z. 12 v. u. statt „schwer" lies „sehr leicht".

Dichlorid, Äthan-disulfochlorid-(1.2) $C_2H_4O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$ (H 11). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Äthan-disulfochlorid-(1.2) in Äther entsteht nicht das Sultam der 2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1) (vgl. KOHLER, *Am.* **19**, 744), sondern Äthylensulfonamid (s. o.) (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 125). Liefert mit 2 Mol Anilin in Äther unter Kühlung nicht näher beschriebenes 2-Chlor-äthan-sulfonsäure-(1)-anilid, das beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Äthylensulfonsäure-anilid gibt und bei Einw. von Anilin in 2-Anilino-äthan-sulfonsäure-(1)-anilid übergeht (CL., CO., *Soc.* **121**, 123). Mit 4 Mol Anilin in Äther erhält man Äthylensulfonsäure-anilid und 2-Anilino-äthan-sulfonsäure-(1)-anilid (KOHLER, *Am.* **19**, 746; CL., CO., *Soc.* **121**, 126). Bei der Umsetzung mit 4 Mol Phenylhydrazin in Äther entsteht 2-Phenylhydrazino-äthan-sulfonsäure-(1)-phenylhydrazid (CL., CO., *Soc.* **121**, 127).

2. Disulfonsäuren $C_3H_8O_6S_2$.

1. ***Propan-disulfonsäure-(1.2)*** $C_3H_8O_6S_2 = CH_3\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot SO_3H$.

Dichlorid, Propan-disulfochlorid-(1.2) $C_3H_6O_4Cl_2S_2 = CH_3\cdot CH(SO_2Cl)\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$ (H 12). Liefert mit überschüssigem Anilin in Äther Propen-(1)-sulfonsäure-(1)-anilid (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 126).

2. ***Propan-disulfonsäure-(1.3)*** $C_3H_8O_6S_2 = HO_3S\cdot [CH_2]_3\cdot SO_3H$ (H 12). *B.* Beim Kochen von Trimethylenbromid mit 2 Mol gesättigter wäßriger Na_2SO_3-Lösung (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2149).

Dichlorid, Propan-disulfochlorid-(1.3) $C_3H_6O_4Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot [CH_2]_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Propan-disulfonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 125; AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2149). — Blättchen (aus Äther, Chloroform oder Benzol), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 45° (CL., CO.), 48° (AU., B.). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Petroläther (AU., B.). — Ist gegen kaltes Wasser ziemlich beständig; wird durch heißes Wasser hydrolysiert (AU., B.). Gibt mit Anilin in siedendem Benzol Propan-disulfonsäure-(1.3)-dianilid (CL., CO.). Liefert bei der Umsetzung mit 4 Mol Phenylhydrazin in Äther Propan-disulfonsäure-(1.3)-bis-phenylhydrazid und geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 135° (Zers.) (CL., CO.).

Diamid, Propan-disulfamid-(1.3) $C_3H_{10}O_4N_2S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Propan-disulfochlorid-(1.3) durch Einw. von Ammoniak in Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 125) oder von konzentriertem wäßrigem Ammoniak (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2150). — Blättchen (aus Alkohol + Chloroform oder Wasser). F: 165° (AU., B.), 169° (CL., Co.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Wasser, sehr schwer in Petroläther (AU., B.).

Dihydrazid $C_3H_{12}O_4N_4S_2 = H_2N \cdot NH \cdot SO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Propan-disulfochlorid-(1.3) mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol oder ohne Lösungsmittel (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 128; AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2150). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105° (Zers.) (CL., Co.), 168° (?) (AU., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (AU., B.).

3. **Pentan-disulfonsäure-(1.5)** $C_5H_{12}O_6S_2 = HO_3S \cdot [CH_2]_5 \cdot SO_3H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Kochen von 1.5-Dibrom-pentan mit 2 Mol gesättigter wäßriger Na_2SO_3-Lösung (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 124). — $Na_2C_5H_{10}O_6S_2 + 5 H_2O$. Krystalle.

Dichlorid, Pentan-disulfochlorid-(1.5) $C_5H_{10}O_4Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot [CH_2]_5 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Pentan-disulfonsäure-(1.5) mit Phosphorpentachlorid (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 125). — Blättchen (aus Äther, Chloroform oder Benzol). F: 66°.

Diamid, Pentan-disulfamid-(1.5) $C_5H_{14}O_4N_2S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Leiten von Ammoniak in eine Lösung von Pentan-disulfochlorid-(1.5) in Äther (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 125). — Blättchen (aus Alkohol + Chloroform oder Wasser). F: 131°.

Dihydrazid $C_5H_{16}O_4N_4S_2 = H_2N \cdot NH \cdot SO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Pentan-disulfochlorid-(1.5) mit 3 Mol Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (CLUTTERBUCK, COHEN, *Soc.* **121**, 128). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115° (Zers.).

C. Oxy-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

1. Sulfonsäuren des Äthanols $C_2H_6O = C_2H_5 \cdot OH$.

Äthanol-(1)-sulfonsäure-(2), 2-Oxy-äthan-sulfonsäure-(1), Isäthionsäure $C_2H_6O_4S = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (H 13; E I 311). Verhalten im Organismus des Hundes: SCHMIDT, CLARK, *J. biol. Chem.* **53**, 200.

2-[Carboxymethylmercapto]-äthan-sulfonsäure-(1), S-[β-Sulfo-äthyl]-thioglykolsäure $C_4H_8O_5S_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Äthylensulfid (Syst. Nr. 2362) mit Salpetersäure (D: 1,33) (DELÉPINE, ESCHENBRENNER, *Bl.* [4] **33**, 705). — $K_2C_4H_6O_5S_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_4H_6O_5S_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen C_3H_8O.

1. *Sulfonsäuren des Propanols-(1)* $C_3H_8O = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$.

Propanol-(1)-sulfonsäure-(2), 1-Oxy-propan-sulfonsäure-(2) $C_3H_8O_4S = HO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei längerem Schütteln von [β-Chlor-propyl]-acetat mit überschüssiger, gesättigter K_2SO_3-Lösung bei 120° (RASCHIG, PRAHL, *B.* **61**, 185). — $KC_3H_7O_4S$. Zerfließt im Natronkalk-Exsiccator. — Kupfersalz. Krystalle. Zerfließt im Natronkalk-Exsiccator.

2. *Sulfonsäuren des Propanols-(2)* $C_3H_8O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

3-Chlor-propanol-(2)-sulfonsäure-(1), 3-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure-(1), Chlormethyl-isäthionsäure[1]) $C_3H_7O_4ClS = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (H 16; E I 311). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Epichlorhydrin beim Behandeln mit wäßr. $NaHSO_3$-Lösung bei 15° (LUMIÈRE, F. P. 548343; *C.* **1925** I, 1010) oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad (COHEN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **46**, 283; *C.* **1933** I, 1109). — Das Natriumsalz gibt

[1]) Über eine mögliche Formulierung als α-Monochlorhydrin-schwefligsäure vgl. FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1354.

beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge Epichlorhydrin und Na_2SO_3 (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1354). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumhydrosulfid-Lösung erhält man das Natriumsalz der 2-Oxy-3-mercapto-propan-sulfonsäure-(1) (L.; Co.).

Propanol-(2)-disulfonsäure-(1.3), 2-Oxy-propan-disulfonsäure-(1.3) $C_3H_8O_7S_2$ = $HO\cdot CH(CH_2\cdot SO_3H)_2$ (H 16). Das Natriumsalz wird beim Abdampfen mit Salzsäure nicht zersetzt (FROMM, KAPELLER, TAUBMANN, *B.* **61**, 1356).

2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

Propanol-(2)-thiol-(1)-sulfonsäure-(3), 2-Oxy-3-mercapto-propan-sulfonsäure-(1) $C_3H_8O_4S_2$ = $HS\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der 3-Chlor-2-oxy-propan-sulfonsäure-(1) mit Natriumhydrosulfid-Lösung (LUMIÈRE, *F. P.* 548343; *C.* **1925** I, 1010; COHEN, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **46**, 283; *C.* **1933** I, 1109; vgl. a. L., *C. r.* **176**, 540). — $NaAgC_3H_6O_4S_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz und Silberoxyd in Wasser (L.; Co.). Gelbes Pulver (L.; Co.). Verändert sich nicht am Licht (L.). Leicht löslich in Wasser (L.). Verwendung als Antisepticum: L. — $NaAuC_3H_6O_4S_2$. Amorphes Pulver (L., PERRIN, *C. r.* **184**, 290; Chem. Fabr. Schering, E. P. 265777; *C.* **1927** II, 1081). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (L., P.). Zersetzt sich beim Erhitzen (L., P.). Die Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff in der Kälte eine gelbe Färbung, in der Siedehitze einen Niederschlag (L., P.). Ist nur wenig giftig (L., P.). Anwendung gegen Tuberkulose unter der Bezeichnung Allochrysin: DYSON, *Pharm. J.* **123**, 267; *C.* **1929** II, 2909; V. FISCHL, H. SCHLOSSBERGER, Handbuch der Chemotherapie [Leipzig 1934], S. 730.

D. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen C_3H_6O.

1. ***Sulfonsäuren des Propionaldehyds*** $C_3H_6O = C_2H_5\cdot CHO$.

β-Sulfo-propionaldehyd-schwefligsäure $C_3H_8O_7S_2$ = $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot SO_3H$ (H 18; E I 312). — Natriumsalz, Acrolein-Natriumdisulfit. Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 173; *C.* **1929** I, 22.

2. ***Sulfonsäuren des Acetons*** $C_3H_6O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3$.

Propanonsulfonsäure, 2-Oxo-propan-sulfonsäure-(1), Acetonsulfonsäure $C_3H_6O_4S = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 19). *B.* Zur Bildung des Natriumsalzes aus Chloraceton und Na_2SO_3 nach BENDER (*Zeitschr. f. Chemie* **1870**, 162) vgl. MAZÁK, SUSZKO, *Roczniki Chem.* **9**, 436; *C.* **1929** II, 1918. — Das Natriumsalz liefert mit 2-Amino-benzaldehyd in sehr verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur Chinaldin-sulfonsäure-(3) (Höchster Farbw., s. BESTHORN, GEISSELBRECHT, *B.* **53**, 1026).

Propanondisulfonsäure, 2-Oxo-propan-disulfonsäure-(1.3), Aceton-α.α'-disulfonsäure $C_3H_6O_7S_2 = HO_3S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. Diese Konstitution kommt der von MÜLLER (*B.* **6**, 1031) als Oxymethansulfonsäure (H 1, 578) beschriebenen Verbindung zu (RASCHIG, PRAHL, *B.* **59**, 2027). — $K_2C_3H_4O_7S_2$. *B.* Bei der Einw. von 2,5 n-Kaliumsulfit-Lösung auf α.α'-Dichlor-aceton (R., P.). — Rhombisch holoedrische Krystalle.

2. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen C_4H_8O.

1. ***Sulfonsäuren des Butyraldehyds*** $C_4H_8O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$.

Butanal-(1)-sulfonsäure-(3), 4-Oxo-butan-sulfonsäure-(2), Butyraldehyd-β-sulfonsäure $C_4H_8O_4S = CH_3\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CHO$ (H 19). *B.* Bei längerem Erhitzen von β-Chlor-butyraldehyd mit Silbersulfit im Rohr auf 120° (HÄGGLUND, *Cellulosech.* **6**, 33; *C.* **1925** II, 161).

2. ***Sulfonsäuren des Methyläthylketons*** $C_4H_8O = C_2H_5\cdot CO\cdot CH_3$.

Butanon-(2)-sulfonsäure-(4), 3-Oxo-butan-sulfonsäure-(1), Methyl-[β-sulfo-äthyl]-keton $C_4H_8O_4S = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. — $KC_4H_7O_4S$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes des α-Sulfomethyl-acetessigesters mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (RASCHIG, PRAHL, *A.* **448**, 304; R., *B.* **59**, 861). Krystalle (aus Alkohol).

Azin $C_8H_{16}O_8N_2S_2$ = $HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. — $K_2C_8H_{14}O_8N_2S_2 + H_2O$. *B.* Beim Eindampfen des Kaliumsalzes des Methyl-[β-sulfo-äthyl]-ketons mit 1n-Hydrazinhydrat-Lösung auf dem Wasserbad (RASCHIG, PRAHL, *A.* **448**, 304). Amorphes Pulver (aus verd. Alkohol).

3. Sulfonsäuren des Dipropylketons $C_7H_{14}O = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2CO$.

Heptanon-(4)-disulfonsäure-(3.5), 4-Oxo-heptan-disulfonsäure-(3.5), Dipropylketon-α.α'-disulfonsäure, α.α'-Disulfo-butyron $C_7H_{14}O_7S_2$ = $HO_3S \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot SO_3H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Butyrylschwefelsäure auf 70—110° (VAN PESKI, *R.* **40**, 736, 741). — Bei der Oxydation mit absol. Salpetersäure bei 30—35° entstehen α-Sulfo-buttersäure und Propionsäure. Reagiert weder mit Semicarbazid noch mit 4-Nitro-phenylhydrazin. — $BaC_7H_{12}O_7S_2$ (bei 190°). Krystalle (aus 60%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

Propanon-(2)-trisulfonsäure-(1.1.3), 2-Oxo-propan-trisulfonsäure-(1.1.3), Aceton-α.α.α'-trisulfonsäure $C_3H_6O_{10}S_3$ = $HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(SO_3H)_2$ (H 21). *B.* Zur Bildung aus Aceton und rauchender Schwefelsäure nach DELÉPINE (*C. r.* **133**, 877; *Bl.* [3] **27**, 12) vgl. RASCHIG, PRAHL, *B.* **59**, 2026.

E. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Sulfonsäuren der Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$.

Methan-carbonsäure-sulfonsäure, Essigsäure-sulfonsäure, Sulfoessigsäure $C_2H_4O_5S$ = $HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 21; E I 312). *B.* Beim Kochen von Acetylschwefelsäure in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (ELLIOTT, Mitarb., *Soc.* **1926**, 1229). Neben wenig 2-Methyl-pyron-(4)-essigsäure-(6) bei allmählichem Zugeben von Chlorsulfonsäure zu Acetylchlorid unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur, folgendem 4-stdg. Erwärmen des Reaktionsprodukts auf 60° und Zersetzen mit Wasser (KRAJČINOVIĆ, *B.* **59**, 2118). Beim Behandeln von Acetamid mit Chlorsulfonsäure (ANDREASCH, *M.* **46**, 640). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Äthylensulfid (Syst. Nr. 2362) mit Salpetersäure (D: 1,3) (DELÉPINE, ESCHENBRENNER, *Bl.* [4] **33**, 705).

Elektrisches Leitvermögen wäßriger Lösungen der freien Säure und der Natriumsalze bei verschiedenen Konzentrationen bei 25°: BACKER, *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 379; *C.* **1923** I, 501. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $5,8 \times 10^{-3}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung) (BA., *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 378; vgl. *Landolt-Börnst.* E I, 653); der 2. Stufe k_2 bei 25°: $7,4 \times 10^{-5}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit der sauren Salze), $7,2 \times 10^{-5}$ (berechnet aus dem Säuregrad von Gemischen saurer und neutraler Salze), $9,7 \times 10^{-5}$ (berechnet aus dem Säuregrad der sauren Salze) (BA., *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 80; *C.* **1923** III, 20). — Liefert bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit Brom und Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von etwas Jod im Rohr auf 80° Bromsulfoessigsäure (BA., *R.* **44**, 1059). Das Bariumsalz gibt beim Erhitzen mit Bariumchlorat und Salzsäure im Rohr auf 150° Dichlormethansulfonsäure (BA., *R.* **45**, 831). Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit Jod, Bariumjodid und Bariumjodat in Wasser im Rohr auf 210° entsteht Dijodmethansulfonsäure (BA., *R.* **45**, 833).

$NH_4C_2H_3O_5S$. Krystalle (HAHN, WOLF, *Z. anorg. Ch.* **144**, 122). — $NaC_2H_3O_5S$. Blättchen und Nadeln (H., W.). — $Na_2C_2H_2O_5S$. Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: H., W. — $K_2C_2H_2O_5S$. Nadeln (H., W.). — $CuC_2H_2O_5S + H_2O$. Blaugrüne Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen (BACKER, DUBSKÝ, *R.* **41**, 149). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: H., W. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: H., W. — $CuC_2H_2O_5S + C_2H_4O_5S + 5H_2O$. Hellblaugrüne Krystalle. Verliert beim Erhitzen auf 95° 4 H_2O; zersetzt sich bei 105° (BA., D.). — $(NH_4)_2Cu(C_2H_2O_5S)_2$. Grünblau (HAHN, WOLF, *Z. anorg. Ch.*

144, 123). — $Ag_2C_2H_2O_5S + H_2O$. Nadeln (ANDREASCH, *M.* **43**, 486). — $MgC_2H_2O_5S + 3 H_2O$. Krystalle. Das Krystallwasser entweicht bei 210° (H., W.). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: H., W. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: H., W. — $BaC_2H_2O_5S + H_2O$. 100 g gesättigte wäßr. Lösung enthalten bei 25° 0,295 g wasserfreies Salz (BA., *Ph. Ch.* **130**, 181). — $ZnC_2H_2O_5S + 3 H_2O$. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: H., W. — $CdC_2H_2O_5S + 3 H_2O$. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: H., W. — $MnC_2H_2O_5S + 2 H_2O$ (H., W.). — $CoC_2H_2O_5S + 3 H_2O$. Violettrote Krystalle (BA., D.). Verliert bei 160° das Krystallwasser nur teilweise unter Blaufärbung. — $CoC_2H_2O_5S + C_2H_4O_5S + 6 H_2O$. Hellorangerote Krystalle (BA., D.). — $(NH_4)_2Co(C_2H_2O_5S)_2$. Hellrosa (HAHN, WOLF, *Z. anorg. Ch.* **144**, 123). — $[Co(NH_3)_5(C_2H_2O_5S)](NO_3) + H_2O$. Hellrote Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (DUFF, *Soc.* **123**, 566). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: D., *Soc.* **123**, 573. — $NiC_2H_2O_5S + 3 H_2O$. (H., W.). — $(NH_4)_2Ni(C_2H_2O_5S)_2$. Grünlich (H., W.). — Guanidinsalz $(CH_5N_3)_2 + C_2H_4O_5S$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (ANDREASCH, *M.* **46**, 643). Sehr leicht löslich in Wasser.

Essigsäureäthylester-sulfonsäure, Sulfoessigsäure-äthylester $C_4H_8O_5S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — $KC_4H_7O_5S$. *B.* Beim Erwärmen von Chloressigsäureäthylester mit Kaliumsulfit in Wasser und etwas Alkohol auf dem Wasserbad (ANDREASCH, *M.* **46**, 639). Plättchen (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

Acetamid-C-sulfonsäure, Sulfoacetamid $C_2H_5O_4NS = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Die Salze bilden sich aus Chloracetamid mit den entsprechenden wäßr. Sulfit-Lösungen auf dem Wasserbad (ANDREASCH, *M.* **45**, 6). Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz des Sulfoessigsäure-äthylesters und Ammoniak (AN., *M.* **46**, 639). — $NH_4C_2H_4O_4NS$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_2H_4O_4NS$. Tafeln oder körnige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $KC_2H_4O_4NS$. Tafelförmige Krystalle. Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser.

Acetylharnstoff-C-sulfonsäure, Sulfoacetyl-harnstoff, Sulfoessigsäure-ureid, „Carbamidsulfonessigsäure" $C_3H_6O_5N_2S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 22). *B.* Das Ammoniumsalz bzw. Kaliumsalz bildet sich beim Erwärmen von Chloracetyl-harnstoff mit Ammoniumsulfit bzw. Kaliumsulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad in fast theoretischer Ausbeute (ANDREASCH, *M.* **43**, 486). Das Bariumsalz entsteht bei der Oxydation von Pseudothiohydantoin (Syst. Nr. 4298) mit Bariumchlorat und Salzsäure (AN.). — Die freie Säure ist sehr zersetzlich (AN.). Die wäßr. Lösung gibt mit Silbercarbonat das Silbersalz der Sulfoessigsäure (AN.). Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf das Kaliumsalz: CORDIER, *M.* **47**, 335. — $NH_4C_3H_5O_5N_2S$. Blättchen (AN., *M.* **43**, 486). Löslich in kaltem Wasser. — Kupfersalz. Blaue Nadeln (AN., *M.* **43**, 486). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_3H_5O_5N_2S)_2 + 2 H_2O$. Nadeln (AN., *M.* **45**, 1).

N-Sulfoacetyl-N'-guanyl-harnstoff (?), „Dicyandiamidinsulfonessigsäure" $C_4H_8O_5N_4S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ (?) bzw. desmotrope Form. *B.* Das Ammoniumsalz einer Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht durch Behandlung von Dicyandiamidinsulfat mit Chloracetylchlorid und nachfolgende Umsetzung mit Ammoniumsulfit (ANDREASCH, *M.* **43**, 490). — Das Ammoniumsalz entwickelt mit Alkalilauge Ammoniak. Bei der Einw. von Alkalilauge und Kupfersulfat entsteht die Kupferverbindung des Dicyandiamidins. — $NH_4C_4H_7O_5N_4S + 2 H_2O$ (?). Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 108°.

Acetylguanidin-C-sulfonsäure, Sulfoacetyl-guanidin, Sulfoessigsäure-guanidid $C_3H_7O_4N_3S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Acetylguanidin-hydrochlorid oder -acetat mit Chlorsulfonsäure auf 100—160° (ANDREASCH, *M.* **46**, 641). Beim Erwärmen von Chloracetylguanidin mit Kaliumsulfit in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (A., *M.* **43**, 489). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 230°. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,069 Tle., bei 100° 0,93 Tle. Substanz. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Gibt beim Behandeln mit Barytwasser sulfoessigsaures Barium und Guanidin.

2. Sulfonsäuren der Propionsäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5 \cdot CO_2H$.

Äthan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(1), α-Sulfo-propionsäure $C_3H_6O_5S = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-α-Sulfo-propionsäure*** (E I 313). *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehender α-Mercapto-propionsäure mit Bromwasser bei 0° (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 2). — Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 H_2O. F: ca. 82° (FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **39**, 754). $[\alpha]_D^{25}$: +10,5° (verd. Salzsäure; c = 3) (L., M., *J. biol. Chem.* **60**, 3). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 150° (FR., B.). Das Kaliumsalz wird beim Erhitzen in überschüssiger Kalilauge teilweise, beim Erhitzen in wäßr. Lösung

auf 150° vollständig racemisiert (FR., B.). — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +7,3° (verd. Natriumchlorid-Lösung; c = 14) (L., M., *J. biol. Chem.* **63**, 91). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —1,7° (verd. Natriumchlorid-Lösung; c = 19) (L., M., *J. biol. Chem.* **63**, 91). — $BaC_3H_4O_5S + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 24,6° 2 g wasserfreies Salz (FR., B.). — Saures Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_3H_6O_5S + H_2O$. Trikline Prismen (aus Wasser) (JAEGER, *R.* **39**, 753). Zersetzt sich bei 245—250° (FR., B.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 24,6° 6 g wasserfreies Salz (FR., B.).

b) ***Linksdrehende Form, l-α-Sulfo-propionsäure*** (E I 313). — $BaC_3H_4O_5S + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **39**, 756). — Saures Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_3H_6O_5S + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (JAEGER, *R.* **39**, 754). Zersetzt sich bei 245—250° (FR., B.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 24,6° 27,7 g wasserfreies Salz (FR., B.). — $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_3H_6O_5S + C_2H_6O + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Gibt an der Luft Alkohol ab (FR., B.).

c) ***Inaktive Form*** (H 22; E I 313). *B.* Bei allmählicher Einw. von Schwefeltrioxyd auf Propionsäure unter Kühlung (BACKER, DUBSKÝ, *R.* **39**, 697; *Versl. Akad. Amsterdam* **28**, 274; *C.* **1920** I, 818). Zur Bildung aus Propionsäureanhydrid und 100%iger Schwefelsäure nach FRANCHIMONT (*R.* **7**, 27) vgl. BA., DU. Entsteht in guter Ausbeute bei der Einw. von Pyroschwefelsäure auf Propionsäureanhydrid unter Kühlung (BA., DU.). Neben anderen Produkten beim Stehenlassen von Propionylchlorid mit Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit kaltem Wasser (KRAJČINOVIĆ, *B.* **62**, 580). Beim Behandeln von 5-Methyl-pseudothiohydantoin-hydrobromid mit Brom in Wasser bei 60° und folgenden Eindampfen der Lösung (ANDREASCH, *M.* **45**, 3). — Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 H_2O. F: 100,5° (FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **39**, 691). Elektrisches Leitvermögen wäßr. Lösungen der freien Säure und der Natriumsalze bei verschiedenen Konzentrationen bei 25°: BA., *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 379; *C.* **1923** I, 501. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $5,9 \times 10^{-3}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung) (BA., *Versl. Akad. Amsterdam* **31**, 378; vgl. *Landolt-Börnst.* E I 653); der 2. Stufe k_2 bei 25°: $4,8 \times 10^{-5}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit der sauren Salze); $4,2 \times 10^{-5}$ (berechnet aus dem Säuregrad von Gemischen neutraler und saurer Salze); $6,0 \times 10^{-5}$ (berechnet aus dem Säuregrad der sauren Salze) (BA., *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 80; *C.* **1923** III, 20). Das Bariumsalz gibt beim Erhitzen mit Bariumchlorat und überschüssiger Salzsäure im Rohr α-Chlor-α-sulfo-propionsäure (S. **401**) (BA., MOOK, *Bl.* [4] **43**, 544). Beim Erhitzen des o-Phenylendiaminsalzes auf 175° erhält man 2-[α-Sulfo-äthyl]-benzimidazol (Syst. Nr. 3707) (BA., *R.* **40**, 591).

$KC_3H_5O_5S$. Krystalle (aus Wasser) (FRANCHIMONT, BACKER, *R.* **39**, 691). — $CuC_3H_4O_5S + 3H_2O$. Hellblaue Krystalle. Verliert bei 105° 2 H_2O (BA., DUBSKÝ, *R.* **41**, 150). — $CuC_3H_4O_5S + C_3H_6O_5S + 5H_2O$. Hellblaue, hygroskopische Krystalle. Ist bei 190° noch nicht ganz wasserfrei (BA., DU., *R.* **41**, 151). — $BaC_3H_4O_5S + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (BA., DU., *R.* **39**, 697). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 24,6° 6,63 g (FR., BA., *R.* **39**, 755), bei 25° 6,79 g wasserfreies Salz (BA., *Ph. Ch.* **130**, 181). — $BaC_3H_4O_5S + 2H_2O$ (ANDREASCH, *M.* **46**, 644). — $CoC_3H_4O_5S + C_3H_6O_5S + 6H_2O$. Hellorangerote, hygroskopische Krystalle. Verliert bei 105° 4 H_2O und ist bei 180° wasserfrei (BA., DU., *R.* **41**, 149).

α-Sulfo-propionsäure-äthylester $C_5H_{10}O_5S = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — $KC_5H_9O_5S$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propionsäure-äthylester mit Kaliumsulfit in wäßrig-alkoholischer Lösung (ANDREASCH, *M.* **46**, 640). Platten. F: 214°. Leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert neutral.

Propionamid-α-sulfonsäure, α-Sulfo-propionamid $C_3H_7O_4NS = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von α-Brom-propionamid mit einer mäßig konzentrierten wäßrigen Ammoniumsulfit-Lösung (ANDREASCH, *M.* **46**, 27). Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz des α-Sulfo-propionsäure-äthylesters beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung (A., *M.* **46**, 640). — $NH_4C_3H_6O_4NS$. Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $KC_3H_6O_4NS$. Tafeln.

Propionylharnstoff-α-sulfonsäure, [α-Sulfo-propionyl]-harnstoff, „Carbamid-α-sulfopropionsäure" $C_4H_8O_5N_2S = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von [α-Brom-propionyl]-harnstoff mit alkoholisch-wäßriger Kaliumsulfit-Lösung auf dem Wasserbad (ANDREASCH, *M.* **45**, 1); bei der Oxydation von 5-Methyl-pseudothiohydantoin mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei 50—60° (A.). — $KC_4H_7O_5N_2S$. Nadeln (aus Wasser). — $KC_4H_7O_5N_2S + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in heißem Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert neutral.

Inakt. Propionylguanidin-α-sulfonsäure, inakt. [α-Sulfo-propionyl]-guanidin $C_4H_9O_4N_3S = HO_3S \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Wasser bestimmt (ANDREASCH, *M.* **46**, 24). — *B.* Beim Erhitzen von Propionylguanidin-hydrochlorid mit Chlorsulfonsäure auf 100—160° (ANDREASCH, *M.* **46**, 643). Aus [α-Brom-propionyl]-guanidin und Kaliumsulfit-Lösung auf dem Wasserbad (AN.,

M. **46**, 23). — Tafeln (aus Wasser). Sintert bei 280° und ist bei 315° vollständig geschmolzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Beim Kochen mit Barytwasser erhält man α-sulfo-propionsaures Barium und Guanidin.

Äthan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2), β-Sulfo-propionsäure $C_3H_6O_5S = HO_3S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 22; E I 313). *B.* Aus dem Kaliumsalz des α-Sulfomethyl-acetessigesters beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (RASCHIG, PRAHL, *A.* **448**, 303; R., *B.* **59**, 861).

3. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. ***Sulfonsäuren der Buttersäure*** $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Propan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(1), α-Sulfo-buttersäure $C_4H_8O_5S = HO_3S\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-α-Sulfo-buttersäure.*** *B.* Durch Spaltung von dl-α-Sulfo-buttersäure mit Strychnin (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 309, 310, 311; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 78; *C.* **1923** III, 297). — $[M]_D$: +7,7° (Wasser; c = 1,7). — Die Lösungen racemisieren sich nicht beim Kochen; auch das Bariumsalz wird beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen auf 150° nicht racemisiert, wohl aber beim Kochen mit Alkalien, wie z. B. Barytwasser. — $CuC_4H_6O_5S + H_2O$. Hellblaue Krystalle. $[M]_D$: —34,0°. Rotationsdispersion: BA., DE B. Ist bei 240° noch nicht ganz wasserfrei. — $Ba(C_4H_7O_5S)_2$. $[M]_D$: +8° (Wasser). Rotationsdispersion: BA., DE B. — $BaC_4H_6O_5S + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). $[M]_D$: —29,1° (6%ige Lösung), —29,9° (5%ige Lösung), —31,8° (2,5%ige Lösung), —33,8° (1,7%ige Lösung). Rotationsdispersion: BA., DE B.

b) ***Linksdrehende Form, l-α-Sulfo-buttersäure.*** *B.* Bei der Oxydation von linksdrehender α-Mercapto-buttersäure mit Bromwasser bei 0° (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 344). Aus dl-α-Sulfo-buttersäure durch Spaltung mit Chinin (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 310, 311), in geringerer Ausbeute durch Spaltung mit Strychnin (BA., DE B., *R.* **43**, 309; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 78; *C.* **1923** III, 297). — $[\alpha]_D^{20}$: —4° (W.; c = 14) (L., M., M.). $[M]_D$: —7,8° (Wasser; c = 4) (BA., DE B.). Rotationsdispersion in Wasser: BA., DE B. — Verhält sich in Bezug auf Racemisierung wie die rechtsdrehende Form (s. o.). — Monokaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —2,1° (Wasser; c = 7) (L., M., M.). — $K_2C_4H_6O_5S$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Ist optisch inaktiv (L., M., M.). — $Cu(C_4H_7O_5S)_2 + 5 H_2O$. Hygroskopische blaugrüne Krystalle. Verliert bei 95° 3 H_2O (BA., DE B.). Rotationsdispersion: BA., DE B. — $BaC_4H_6O_5S + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser)(BA., DE B.). $[M]_D$: +29,6° (5%ige Lösung). — $CoC_4H_6O_5S + 2 H_2O$. Hygroskopische Krystalle. $[M]_D$: +31,4° (Wasser; c = 1), ±0° (Alkohol; c = 1) (BA., DE B.). Rotationsdispersion: BA., DE B. — $NiC_4H_6O_5S + 2 H_2O$. Verliert bei 110° 1 H_2O und ist erst oberhalb 200° wasserfrei (BA., DE B.). $[M]_D$: +28,2° (Wasser; c = 2,5); $[M]_{486-677}$: +50° (Alkohol; c = 2). Rotationsdispersion: BA., DE B.

c) ***Inaktive Form, dl-α-Sulfo-buttersäure*** (H 23). *B.* Beim Behandeln von Buttersäure mit 1 Mol Schwefeltrioxyd im Kältegemisch und folgenden Erwärmen der entstandenen rohen Butyrylschwefelsäure auf dem Wasserbad (VAN PESKI, *R.* **40**, 738; BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 297, 303; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 76; *C.* **1923** III, 297). Beim Kochen von α-brom-buttersaurem Ammonium mit überschüssiger Ammoniumsulfit-Lösung (BA., DE B., *R.* **43**, 298, 305). Bei der Einw. von Schwefeltrioxyd auf Äthylmalonsäure anfangs bei 0°, zuletzt auf dem Wasserbad (BA., DE B., *R.* **43**, 298, 303). — Sehr hygroskopische Krystalle mit 1 H_2O (im Vakuum über P_2O_5). F: 66° (BA., DE B., *R.* **43**, 305; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 77; *C.* **1923** III, 297). — Wird durch Strychnin oder Chinin in die optischaktiven Komponenten gespalten (BA., DE B., *R.* **43**, 309, 310; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 78). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Anilin das Anilinsalz des α-Sulfo-buttersäureanilids (BA., DE B., *R.* **43**, 423; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 77). Beim Behandeln mit o-Phenylendiamin und Erhitzen des o-Phenylendiaminsalzes auf 180° entsteht 2-[α-Sulfo-propyl]-benzimidazol (Syst. Nr. 3707) (BA., DE B., *R.* **43**, 426; *Versl. Akad. Amsterdam* **32**, 77). — $Cu(C_4H_7O_5S)_2 + 5 H_2O$. Hygroskopische blaugrüne Nadeln. Verliert das Wasser bei 100° nur teilweise; zersetzt sich oberhalb 100° (BA., DE B., *R.* **43**, 306). — $CuC_4H_6O_5S + H_2O$. Hellblaue Krystalle. Wird erst bei ca. 250° unter geringer Zersetzung wasserfrei (BA., DE B.). Das wasserfreie Salz ist grün. — $BaC_4H_6O_5S + 2 H_2O$. Blättchen (BA., DE B.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 25° 5,7 g wasserfreies Salz (BA., *Ph. Ch.* **130**, 181). — $PbC_4H_6O_5S + 2 H_2O$. Nadeln (BA., DE B.). — $PbC_4H_6O_5S + Pb(OH)_2$ (bei 140°). Pulver. Unlöslich in Wasser (BA., DE B.). — $CoC_4H_6O_5S + 2 H_2O$. Hygroskopische violette Krystalle. Die alkoh. Lösung ist rotviolett (BA., DE B.). Verliert bei 110° 1 H_2O, wird erst bei 210° wasserfrei. Das wasserfreie Salz ist blauviolett und schwer löslich in absol. Alkohol. — $NiC_4H_6O_5S + 2 H_2O$. Hygroskopische grüne Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BA., DE B.). Verliert bei 110° 1 H_2O, wird bei 210° wasserfrei. Das wasserfreie Salz ist gelb und in absol. Alkohol unlöslich.

α-Sulfo-buttersäure-äthylester $C_6H_{12}O_5S = HO_3S\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — $NH_4C_6H_{11}O_5S$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-buttersäure-äthylester mit wäßr. Ammoniumsulfit-Lösung (BACKER, DE BOER, *R.* **43**, 304). — Krystalle (aus Wasser). Kleine Teilchen rotieren beim Lösen in Wasser lebhaft ähnlich wie Campher.

Butyramid-α-sulfonsäure, α-Sulfo-butyramid $C_4H_9O_4NS = HO_3S\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Ammoniumsalz bzw. Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von α-Brom-butyramid mit Ammoniumsulfit bzw. Kaliumsulfit in wäßr. Lösung (ANDREASCH, *M.* **46**, 28). — $NH_4C_4H_8O_4NS$. Prismen (aus Wasser). — $KC_4H_8O_4NS + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Aceton.

Butyrylguanidin-α-sulfonsäure, [α-Sulfo-butyryl]-guanidin $C_5H_{11}O_4N_3S = HO_3S\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Butyrylguanidin-hydrochlorid mit Chlorsulfonsäure (ANDREASCH, *M.* **46**, 645). Aus [α-Brom-butyryl]-guanidin und einer ziemlich konzentrierten Kaliumsulfit-Lösung auf dem Wasserbad (A., *M.* **46**, 25). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 300° und ist bei 314° unter Zersetzung geschmolzen. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Beim Kochen mit Barytwasser entsteht α-Sulfo-buttersäure.

Propan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2), β-Sulfo-buttersäure $C_4H_8O_5S = HO_3S\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form, d-β-Sulfo-buttersäure. *B.* Aus dem Bariumsalz von rechtsdrehender (teilweise racemisierter) β-Mercapto-buttersäure durch Oxydation mit Bromwasser und nachfolgende fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Wasser (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 375). Bei der Spaltung von dl-β-Sulfo-buttersäure mit Brucin (BACKER, BLOEMEN, *R.* **45**, 115). — Drehungsvermögen und Rotationsdispersion: BA., BL. — Das o-Phenylendiaminsalz liefert beim Erhitzen auf 150° linksdrehendes und inakt. 2-[β-Sulfo-propyl]-benzimidazol (BA., BL.). — $Cu(C_4H_7O_5S)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Nadeln. Verliert bei 100° $2H_2O$ (BA., BL.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion: BA., BL. — $BaC_4H_6O_5S$. $[\alpha]_D^{??}$: +6,5° (Wasser; c = 13) (L., M.). — $BaC_4H_6O_5S + H_2O$. Tafeln (aus Wasser), Blättchen (aus verd. Alkohol). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 29,8° 23,7 g wasserfreies Salz (BA., BL.). $[M]_D^{??}$: +18,7° (Wasser; c = 5), +18,5° (Wasser; c = 2), +17,7° (Wasser; c = 1). Rotationsdispersion: BA., BL. — $Ba(C_4H_7O_5S)_2$. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion: BA., BL. — $CoC_4H_6O_5S + 2H_2O$. Violettrotes Pulver. Gibt das Krystallwasser beim Erwärmen auf 150° ab (BA., BL.). Das wasserfreie Salz ist dunkelblau. Drehungsvermögen und Rotationsdispersion in alkoholischer und wäßriger Lösung: BA., BL. — $NiC_4H_6O_5S + 2H_2O$. Grünes hygroskopisches Pulver. Gibt das Krystallwasser bei 150° ab (BA., BL.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion in alkoholischer und wäßriger Lösung: BA., BL.

b) Linksdrehende Form, l-β-Sulfo-buttersäure. *B.* Aus dem Bariumsalz der linksdrehenden β-Mercapto-buttersäure durch Oxydation mit Bromwasser (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **70**, 375). Bei der Spaltung von dl-β-Sulfo-buttersäure mit Brucin oder Chinin (BACKER, BLOEMEN, *R.* **45**, 116). — $[\alpha]_D^{??}$: —4,1° (Bariumchlorid-Lösung; c = 8) (L., M.). — Das o-Phenylendiaminsalz gibt beim Erhitzen auf 150° rechtsdrehendes 2-[β-Sulfo-propyl]-benzimidazol (BA., BL.). — $CuC_4H_6O_5S + 4H_2O$. Blaues Pulver. Gibt das Krystallwasser bei 130° ab (BA., BL.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion bei 16°: BA., BL. — $BaC_4H_6O_5S$. Krystalle (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D^{??}$: —6,5° (Wasser; c = 19) (L., M.). — $BaC_4H_6O_5S + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). $[M]_D$: —18,5° (Wasser; c = 2) (BA., BL.). Rotationsdispersion: BA., BL.

c) Inaktive Form, dl-β-Sulfo-buttersäure (H 23). *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von β-Brom-buttersäure-äthylester mit Ammoniumsulfit-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Barytwasser (BACKER, BLOEMEN, *R.* **45**, 103). — Sehr hygroskopische Krystalle mit $1H_2O$. F: 72°. — Wird durch Brucin oder Chinin in die opt.-akt. Komponenten gespalten. Beim Kochen des Anilinsalzes mit Anilin entsteht β-Sulfo-buttersäure-anilid. Das o-Phenylendiaminsalz gibt beim Erhitzen auf 180° 2-[β-Sulfo-propyl]-benzimidazol. — $2BaC_4H_6O_5S + 3H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). — $BaC_4H_6O_5S + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Verwittert an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 29,8° 22,7 g wasserfreies Salz. Bildet leicht übersättigte Lösungen. — $CuC_4H_6O_5S + 4H_2O$. Hellblaue Krystalle. Gibt beim Erwärmen auf 110° ca. $3^1/_2 H_2O$ ab. — $Cu(C_4H_7O_5S)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Nadeln. Gibt beim Erwärmen auf 110° $3H_2O$ ab. — $CoC_4H_6O_5S + 4H_2O$. Sehr hygroskopisches rötlich violettes amorphes Pulver. Löslich in Alkohol; löslich in Pyridin mit violetter Farbe. Gibt das Krystallwasser bei 110° teilweise ab. — $NiC_4H_6O_5S + 4H_2O$. Sehr hygroskopisches, grünes amorphes Pulver. Löslich in Alkohol oder Pyridin mit grünlicher Farbe. Verliert bei 110° $3H_2O$.

2. ***Sulfonsäuren der Isobuttersäure*** $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO_2H$.

Propan-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(2), α-Sulfo-isobuttersäure $C_4H_8O_5S = HO_3S\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (H 23). *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von [α-Sulfo-isobutyryl]-guanidin mit Barytwasser (ANDREASCH, *M.* **46**, 646).

Isobutyramid-α-sulfonsäure, α-Sulfo-isobutyramid $C_4H_9O_4NS = HO_3S \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. — $NH_4C_4H_8O_4NS$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-isobutyramid mit ziemlich konz. Ammoniumsulfit-Lösung (ANDREASCH, *M.* **46**, 28). Prismen oder Tafeln.

Isobutyrylguanidin-α-sulfonsäure, [α-Sulfo-isobutyryl]-guanidin $C_5H_{11}O_4N_3S = HO_3S \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Isobutyrylguanidin-hydrochlorid mit Chlorsulfonsäure auf 160° (ANDREASCH, *M.* **46**, 646). Aus [α-Brom-isobutyryl]-guanidin und Kaliumsulfit-Lösung auf dem Wasserbad (AN., *M.* **46**, 26). — Prismen, Nadeln oder Schüppchen. F: 325° (Zers.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 75, bei 100° in 9,9 Tln. Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der α-Sulfo-isobuttersäure.

4. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_5H_{10}O_2$.

1. *Sulfonsäuren der n-Valeriansäure* $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$.

Butan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(1), α-Sulfo-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_5S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Oxydation des Bariumsalzes der linksdrehenden α-Mercapto-n-valeriansäure mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 347). Bei der Spaltung von dl-α-Sulfo-n-valeriansäure mit Brucin (BACKER, TOXOPÉUS, *R.* **45**, 898). — $[\alpha]_D^{25}$: +1,0° (Bariumsalz in verd. Salzsäure; c = 11), +0,5° (wäßr. Natriumchlorid-Lösung; c = 10) (L., M., M.). Drehungsvermögen und Rotationsdispersion: B., T. — Das Anilinsalz liefert beim Kochen mit Anilin das Anilinsalz des linksdrehenden α-Sulfo-valeriansäure-anilids (B., T.). Das o-Phenylendiaminsalz gibt beim Erhitzen auf 180° linksdrehendes 2-[α-Sulfo-butyl]-benzimidazol (B., T.). — Mononatriumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: +0,4° (Wasser; c = 12) (L., M., M.). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{25}$: +8,8° (Wasser; c = 15) (L., M., M.). — $BaC_5H_8O_5S$. Schwer löslich in Wasser (L., M., M.).

b) Linksdrehende Form. *B.* Bei der Spaltung von dl-α-Sulfo-n-valeriansäure mit Strychnin oder Brucin (BACKER, TOXOPÉUS, *R.* **45**, 898, 899). — Drehungsvermögen und Rotationsdispersion der freien Säure und der Salze: B., T. — $Cu(C_5H_9O_5S)_2 + 5H_2O$. Hellblaue Nadeln. Verliert oberhalb 100° $3H_2O$ (B., T.). — $CuC_5H_8O_5S + H_2O$. Blaugrüne Krystalle. — $Ba(C_5H_9O_5S)_2$. — $BaC_5H_8O_5S + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $CoC_5H_8O_5S + 2H_2O$. Violettrote Krystalle. — $NiC_5H_8O_5S + 2H_2O$. Grüne, hygroskopische Krystalle.

c) Inaktive Form, dl-α-Sulfo-n-valeriansäure. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Schwefeltrioxyd in n-Valeriansäure und nachfolgendem Erwärmen auf dem Wasserbad (BACKER, TOXOPÉUS, *R.* **45**, 896). Beim Behandeln von Propylmalonsäure mit Schwefeltrioxyd im Kältegemisch und folgenden Erwärmen auf dem Wasserbad (B., T., *R.* **45**, 895). — Sehr hygroskopische Krystalle mit $1^1/_2 H_2O$. F: 65,5° (B., T.). — Wird durch Brucin oder Strychnin in die opt.-akt. Komponenten gespalten (B., T., *R.* **45**, 890, 898). Das o-Phenylendiaminsalz liefert beim Erhitzen auf 180° inakt. 2-[α-Sulfo-butyl]-benzimidazol (B., T.). — $Cu(C_5H_9O_5S)_2 + 5H_2O$. Hellblaue Nadeln (B., T.). — $CuC_5H_8O_5S + H_2O$. Gelbe Krystalle. Gibt das Krystallwasser unterhalb 200° nicht ab. Ist bei 200° nicht mehr stabil (B., T.). — $AgC_5H_9O_5S$. Krystalle. Beständig am Licht (B., T.). — $Ag_2C_5H_8O_5S$. Prismen. Ist in feuchtem Zustand sehr empfindlich gegen Licht (B., T.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_5H_8O_5S$. Blättchen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 25° 5,39 g (B., *Ph. Ch.* **130**, 181). — $CoC_5H_8O_5S + 2H_2O$. Hygroskopische, violettrote Krystalle. Das wasserfreie Salz ist violett und löst sich in Alkohol mit violettroter Farbe (B., T.). — $NiC_5H_8O_5S + 2H_2O$. Grünes Krystallpulver. Das wasserfreie Salz ist gelb und hygroskopisch (B., T.).

Butan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2), β-Sulfo-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_5S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Linksdrehende Form. *B.* Aus dem Bariumsalz der linksdrehenden β-Mercapto-n-valeriansäure durch Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 16). Aus linksdrehendem β-Mercapto-n-valeriansäureäthylester durch Oxydation mit Bariumpermanganat in wäßr. Aceton und nachfolgendes Kochen mit alkoholisch-wäßriger Bariumhydroxyd-Lösung (L., M., *J. biol. Chem.* **78**, 14). — $[\alpha]_D^{25}$: −7,9° (wäßr. Bariumchlorid-Lösung; c = 8). — $BaC_5H_8O_5S + 2H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: −7,9° (Wasser; c = 8).

Butan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(3), γ-Sulfo-n-valeriansäure $C_5H_{10}O_5S = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Linksdrehende Form. *B.* Aus dem Bariumsalz der rechtsdrehenden γ-Mercapto-n-valeriansäure bei der Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat (LEVENE, MORI, *J. biol. Chem.* **78**, 21). — $[\alpha]_D^{25}$: −1,9° (wäßr. Bariumchlorid-Lösung; c = 16). — $BaC_5H_8O_5S$. Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: −1,7° (Wasser; c = 20).

2. ***Sulfonsäuren der Isovaleriansäure*** $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Methyl-propan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(1), α-Sulfo-isovaleriansäure $C_5H_{10}O_5S = (CH_3)_2CH\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus dem Bariumsalz der rechtsdrehenden α-Mercapto-isovaleriansäure durch Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 351). — $[\alpha]_D^{20}$: +1,7° (wäßr. Natriumchlorid-Lösung; c = 5). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —3,6° (Wasser; c = 12). — $BaC_5H_8O_5S$. Amorph. Schwer löslich in Wasser.

Inakt. Isovalerylharnstoff-α-sulfonsäure, inakt. [α-Sulfo-isovaleryl]-harnstoff $C_6H_{12}O_5N_2S = (CH_3)_2CH\cdot CH(SO_3H)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. — $NH_4C_6H_{11}O_5N_2S$. *B.* Beim Kochen von [α-Brom-isovaleryl]-harnstoff mit alkoholisch-wäßriger Ammoniumsulfit-Lösung, neben Isovalerylharnstoff (?) (ANDREASCH, *M.* **43**, 490). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

5. Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Sulfonsäuren der n-Capronsäure*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$.

Pentan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(1), α-Sulfo-n-capronsäure $C_6H_{12}O_5S = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Aus dem Bariumsalz der rechtsdrehenden α-Mercapto-n-capronsäure bei der Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 354). — $[\alpha]_D^{20}$: —3,1° (wäßr. Natriumchlorid-Lösung; c = 11), —2,5° (Natriumsalz in verd. Salzsäure; c = 5). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —14,4° (Wasser; c = 18). — $BaC_6H_{10}O_5S + 2H_2O$. Nadeln aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

b) Inaktive Form. *B.* Bei der Oxydation des Bariumsalzes der inaktiven α-Mercapto-n-capronsäure mit Bariumpermanganat in Wasser (NICOLET, BATE, *Am. Soc.* **49**, 2066). — $BaC_6H_{10}O_5S$. F: 196°. Leicht löslich in heißem Wasser.

2. ***Sulfonsäuren der Isocapronsäure*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

3-Methyl-butan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(1), α-Sulfo-isocapronsäure $C_6H_{12}O_5S = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$. Linksdrehende Form. *B.* Aus dem Bariumsalz der rechtsdrehenden α-Mercapto-isocapronsäure durch Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von Bariumcarbonat (LEVENE, MORI, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **75**, 357). — $[\alpha]_D^{20}$: —4,2° (wäßr. Natriumchlorid-Lösung; c = 9). — Dinatriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: —16,9° (Wasser; c = 15). — $BaC_6H_{10}O_5S + 2H_2O$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol).

2. Sulfonsäuren der Dicarbonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthan-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(1), Sulfobernsteinsäure $C_4H_6O_7S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Sulfobernsteinsäure*** $C_4H_6O_7S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender Brombernsteinsäure und Na_2SO_3 in schwach sodaalkalischer Lösung, neben anderen Produkten (BACKER, VAN DER ZANDEN, *R.* **46**, 490). Aus rechtsdrehender Mercapto-bernsteinsäure bei der Oxydation mit Bromwasser in Gegenwart von überschüssigem Alkalicarbonat oder Bariumcarbonat unter Kühlung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 688, 689). Bei der Spaltung von inakt. Sulfobernsteinsäure mit Strychnin (B., VAN DER Z., *R.* **46**, 488). — $[\alpha]_D^{20}$: +26° (wäßr. Kaliumchlorid-Lösung; c = 4) (L., M., *J. biol. Chem.* **63**, 93). Rotationsdispersion: B., VAN DER Z. Die Lösungen der freien Säure sind bei gewöhnlicher Temperatur stabil, racemisieren sich aber beim Eindampfen auf dem Wasserbad (B., VAN DER Z.). Das Trinatriumsalz racemisiert sich bei Gegenwart von Natronlauge (B., VAN DER Z.). — Drehungsvermögen und Rotationsdispersion des Mono-, Di- und Trinatriumsalzes: B., VAN DER Z. — $K_2C_4H_4O_7S + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: +13,8° (Wasser; c = 7, bezogen auf wasserfreies Salz) (L., M.). Rotationsdispersion: L., M.; B., VAN DER Z.

Rechtsdrehendes α-Sulfo-bernsteinsäure-α'-amid $C_4H_7O_6NS = HO_2C\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Mercapto-bernsteinsäure-α'-amid bei der Oxydation mit Bariumhypobromit-Lösung (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **60**, 691). — $[\alpha]_D^{20}$: +23,8° (wäßr. Bariumchlorid-Lösung; c = 7) (L., M., *J. biol. Chem.* **70**, 377). — $BaC_4H_5O_6NS$. $[\alpha]_D^{20}$: +0,66° (Wasser; c = 16).

b) ***Inaktive Sulfobernsteinsäure*** $C_4H_6O_7S = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$ (H 25). *B.* Neben α.α'-Disulfo-bernsteinsäure beim Erwärmen von Bernsteinsäure mit 2,5—4 Mol Schwefeltrioxyd auf 40—50° (BACKER, VAN DER ZANDEN, *R.* **46**, 474, 476, 479; vgl. FEHLING, *A.* **38** [1841], 285). Neben Äpfelsäure beim Erhitzen von Brombernsteinsäure mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ in wäßr. Lösung auf 100° (B., VAN DER Z., *R.* **46**, 482). Beim Erwärmen von Dikaliumfumarat mit Kaliumdisulfit in Wasser oder von Dikaliummaleinat mit Kaliumpyrosulfit in Wasser (B., VAN DER Z., *R.* **46**, 476, 483, 484). — Hygroskopische Krystalle mit $1H_2O$. Zersetzt sich bei ca. 60—80° ohne zu schmelzen (B., VAN DER Z., *R.* **46**, 485). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 bei 25°: $1,6\times 10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt) (MOOK, *R.* **46**, 485 Anm.); der 3. Stufe k_3 bei 25°: $0,5\times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (M.), (colorimetrisch bestimmt) (B., VAN DER Z., *R.* **46**, 485). — Reagiert mit Schwefeltrioxyd bei 50° wahrscheinlich unter Bildung von α.α'-Disulfo-bernsteinsäure (B., VAN DER Z., *R.* **46**, 481). — $KC_4H_5O_7S$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 227° (B., VAN DER Z., *R.* **46**, 486). — $K_2C_4H_4O_7S$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (B., VAN DER Z.). — $Ag_3C_4H_3O_7S$. Krystalle (B., VAN DER Z.). — $Ba_3(C_4H_3O_7S)_2+5H_2O$. Krystalle. Verliert selbst bei 230° nicht das ganze Krystallwasser (B., VAN DER Z.). Zersezt sich beim Erhitzten über 230°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Tl_3C_4H_3O_7S$. Nadeln. Zersetzt sich gegen 115—120° (B., VAN DER Z.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb_3(C_4H_3O_7S)_2+4H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 150° (B., VAN DER Z.). Löst sich in überschüssigem Bleiacetat.

Äthan-dicarbonsäure-(1.2)-disulfonsäure-(1.2), α.α'-Disulfo-bernsteinsäure $C_4H_6O_{10}S_2 = HO_2C\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BACKER, VAN DER ZANDEN, *R.* **50** [1931], 645. — *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit 4 Mol Schwefeltrioxyd auf 120° (B., VAN DER Z., *R.* **46**, 480). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Acetylendicarbonsäure mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ auf 100° (B., VAN DER Z., *R.* **47**, 778). — Hygroskopische Krystalle mit $4H_2O$. Löslich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Verliert beim Erhitzen auf 120—125° die Hälfte seines Krystallwassers; zersetzt sich oberhalb 125° unter Abspaltung von Wasser, Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. — $Na_4C_4H_2O_{10}S_2+2H_2O$. Krystalle. Schwerer löslich als das entsprechende Kaliumsalz. — $K_3C_4H_3O_{10}S_2+H_2O$. Krystalle. Verliert bei 150° einen Teil des Krystallwassers. Zersetzt sich oberhalb 180°. — $K_4C_4H_2O_{10}S_2+4H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_4C_4H_2O_{10}S_2$ (bei 130°). Pulver. — $Ca_2C_4H_2O_{10}S_2$. Krystalle mit wechselndem Wassergehalt. Wird bei 190° wasserfrei. — $Ba_2C_4H_2O_{10}S_2+3H_2O$. Ist erst bei 240—250° wasserfrei. Das wasserfreie Salz zieht aus der Luft begierig Wasser an. — $Tl_4C_4H_2O_{10}S_2$. Krystalle. Verfärbt sich gegen 240° und zersetzt sich gegen 285°. Löslichkeit: ca. 0,3% bei gewöhnlicher Temperatur. — $Pb_2C_4H_2O_{10}S_2$ (bei 130°).

2. Sulfonsäuren der Propan-dicarbonsäure-(1.2) $C_5H_8O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Propan-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(2), β-Sulfo-brenzweinsäure $C_5H_8O_7S = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(SO_3H)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Spaltung von inakt. β-Sulfo-brenzweinsäure mit Brucin (BACKER, BUINING, *R.* **47**, 121). — $[M]_D$: +33° (verd. Schwefelsäure); Rotationsdispersion der freien Säure und Drehungsvermögen des Ammoniumsalzes und des Natriumsalzes: BA., BUI. Racemisiert sich nicht beim Erhitzen in saurer oder alkalischer Lösung im Rohr auf 100°.

b) Linksdrehende Form. *B.* Bei der Spaltung von inakt. β-Sulfo-brenzweinsäure mit Strychnin (BACKER, BUINING, *R.* **47**, 122). — Ammoniumsalz. Krystalle. $[M]_D$: —31° (BA., BUI.).

c) Inaktive Form. *B.* Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit 2 Mol Schwefeltrioxyd auf dem Wasserbad, zuletzt auf 110° (BACKER, BUINING, *R.* **47**, 113). Bei der Einw. von ammoniakalischer Ammoniumsulfit-Lösung auf Citrabrombrenzweinsäure bei 0°, neben anderen Produkten (BA., BUI., *R.* **47**, 117), auf Mesaconsäure bei Siedetemperatur (BA., BUI., *R.* **47**, 116; vgl. WIELAND, *A.* **157** [1871], 34), auf Citraconsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BA., BUI., *R.* **47**, 115) und auf Citraconsäure oder Citraconsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BA., BUI., *R.* **47**, 119; vgl. WIE.; ANDREASCH, *M.* **18** [1897] 67). Beim Erhitzen von Citraconsäure oder Citraconsäureanhydrid mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ in schwach alkalischer Lösung (BA., BUI., *R.* **47**, 118). — Sehr hygroskopische Nadeln mit $1H_2O$. F: 131° (Zers.) (BA., BUI.). — Wird durch Brucin oder Strychnin in die opt.-akt. Komponenten gespalten (BA., BUI.).

$K_2C_5H_6O_7S+H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (BACKER, BUINING, *R.* **47**, 119). — $Cu_3(C_5H_5O_7S)_2+6H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen

BA., BUI.). — $Ca_3(C_5H_5O_7S)_2+7H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Wird bei 180° wasserfrei (BA., BUI.). — $Ba_3(C_5H_5O_7S)_2+2H_2O$ (bei 90°). Amorph. Enthält auch bei 180° noch $1H_2O$ (BA., BUI.). Zersetzt sich bei höherer Temperatur. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 25° 0,115 g wasserfreies Salz. — $Tl_3C_5H_5O_7S$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (BA., BUI.). — $Co_3(C_5H_5O_7S)_2+7H_2O$. Hygroskopische Krystalle. Wird beim Erhitzen auf 180° wasserfrei (BA., BUI.). — $Ni_3(C_5H_5O_7S)_2+7H_2O$. Hygroskopische krystallinische Masse. Ist bei 140° noch nicht vollständig wasserfrei (BA., BUI.). Zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Propan-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(1), α-Sulfo-brenzweinsäure $C_5H_8O_7S$ = $HO_2C\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Spaltung von inakt. α-Sulfo-brenzweinsäure mit Strychnin (BACKER, BUINING, *R.* **47**, 1007). — $[M]_D$: +35° (verd. Schwefelsäure). — Trinatriumsalz $[M]_D$: +19°. Wird selbst bei 45-stdg. Erhitzen mit verd. Natronlauge auf 100° nur wenig racemisiert.

b) Inaktive Form $C_5H_8O_7S$ = $HO_2C\cdot CH(SO_3H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 26). Die Einw. von Sulfiten auf Citraconsäure und Mesaconsäure führt zur Bildung von β-Sulfo-brenzweinsäure (s. o.), während bei der Einw. von Sulfiten auf Itaconsäure γ-Sulfo-brenzweinsäure entsteht (BACKER, BUINING, *R.* **47**, 116, 1008). Der Artikel des Hauptwerks ist deshalb durch den folgenden Text zu ersetzen.

B. Aus Propan-tricarbonsäure-(1.1.2) beim Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure (D: 1,84) oder rauchender Schwefelsäure (65%) auf ca. 95° sowie beim Erhitzen mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 100—105° (BACKER, BUINING, *R.* **47**, 1005, 1006). Das Bariumsalz entsteht bei der Oxydation von Pseudothiohydantoin-[α-propionsäure]-(5) mit Bariumchlorat in salzsaurer Lösung (ANDREASCH, *M.* **18**, 66). — Hygroskopische Krystalle mit $2H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung gegen 115—120° (B., B.). — $Ca_3(C_5H_5O_7S)_2+7H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (B., B.). — $Ba_3(C_5H_5O_7S)_2+6H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (B., B.; vgl. a. A.). — $Ba_3(C_5H_5O_7S)_2+9H_2O$. Verliert bei 110—120° $7H_2O$ (B., B.). 100 g einer bei 25° gesättigten Lösung enthalten 5,84 g wasserfreies Salz.

Propan-dicarbonsäure-(1.2)-sulfonsäure-(3), γ-Sulfo-brenzweinsäure $C_5H_8O_7S$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot SO_3H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Itabrombrenzweinsäure (E II **2**, 569) und Ammoniumsulfit in schwach ammoniakalischer Lösung, neben anderen Produkten (BACKER, BUINING, *R.* **46**, 850). Beim Kochen des Ammoniumsalzes der Itaconsäure mit 1 Mol Ammoniumsulfit in schwach ammoniakalischer Lösung oder in besserer Ausbeute beim Kochen von itaconsaurem Kalium mit $^1/_2$ Mol Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ in schwach alkalischer Lösung (BA., BUI., *R.* **46**, 849, 852; vgl. WIELAND, *A.* **157** [1871], 34). — Hygroskopische Prismen mit $1H_2O$. F: ca. 89° (Zers.) (BA., BUI.). — $Cu_3(C_5H_5O_7S)_2+6H_2O$. Hygroskopische Krystalle. Verliert das Krystallwasser nur unter Zersetzung (BA., BUI.). — $Ca_3(C_5H_5O_7S)_2+7H_2O$. Krystalle (BA., BUI.). — $Ba_3(C_5H_5O_7S)_2+6H_2O$. Krystalle. 100 g einer wäßr. Lösung enthalten bei 25° 2,212 g wasserfreies Salz (BA., BUI.). — $Pb_3(C_5H_5O_7S)_2+6H_2O$. Krystallpulver (BA., BUI.). — $Co_3(C_5H_5O_7S)_2+6H_2O$. Hygroskopische Krystalle. Gibt das Krystallwasser nur unter Zersetzung ab (BA., BUI.). — $Ni_3(C_5H_5O_7S)_2+7H_2O$. Hygroskopische Krystalle. Gibt das Krystallwasser nur unter Zersetzung ab (BA., BUI.).

F. Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren.

3-Oxo-butan-[carbonsäure-(2)-äthylester]-sulfonsäure-(1), α-Sulfomethyl-acetessigsäure-äthylester $C_7H_{12}O_6S$ = $HO_3S\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. — $KC_7H_{11}O_6S$. *B.* Aus oxymethansulfonsaurem Kalium und Acetessigester in verd. Kalilauge (RASCHIG, PRAHL, *A.* **448**, 302; R., *B.* **59**, 861). Krystalle (aus Alkohol). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge β-Sulfo-propionsäure. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht das Kaliumsalz der 3-Oxo-butan-sulfonsäure-(1).

[KÜHN]

VII. Seleninsäuren.

A. Monoseleninsäuren.

Äthanseleninsäure, Äthylseleninsäure $C_2H_6O_2Se = CH_3\cdot CH_2\cdot SeO_2H$ (H 27). *B.* Durch Einleiten von Selendioxyd in eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid in der Kälte (KARVE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 141; *C.* **1926** I, 562). Bei der Oxydation von Äthylselenmercaptan (E II **1**, 357) mit 3%igem Wasserstoffperoxyd (SHAW, REID, *Am. Soc.* **48**, 525). Das Nitrat entsteht bei der Oxydation von Äthylselenmercaptan, β.β-Bis-äthylselen-propan (E II **1**, 721) oder β.β-Bis-äthylselen-butan (E II **1**, 732) mit kalter verdünnter Salpetersäure (SH., R.). — Das Nitrat gibt beim Behandeln mit Salzsäure das Hydrochlorid, mit Bromwasserstoffsäure in Wasser + Tetrachlorkohlenstoff dagegen Äthylselentribromid (s. u.) (SH., R.). — $C_2H_6O_2Se + HCl$. Krystalliner Niederschlag. Schmilzt und zersetzt sich zwischen 100° und 107° (SH., R.). Zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur und wird bräunlich oder rötlich. Zersetzt sich schnell in wäßr. Lösung unter Bildung eines flüchtigen, ekelhaft riechenden Öles, das sich weiter unter Abscheidung von Selen zersetzt. — $C_2H_6O_2Se + HNO_3$. Plättchen (aus Wasser). F: 80° (korr.) (SH., R.). Löst sich im gleichen Gewicht kalten Wassers. Zersetzt sich bei 100° allmählich unter Bildung eines flüchtigen, Ekel, Schwindel und Kopfschmerz erregenden Öles (SH., R.).

Äthylselentribromid $C_2H_5Br_3Se = CH_3\cdot CH_2\cdot SeBr_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Äthylseleninsäure-nitrat in Wasser + Tetrachlorkohlenstoff mit Bromwasserstoffsäure (SHAW, REID, *Am. Soc.* **48**, 525). — Gelber krystalliner Niederschlag. Wird bei ca. 50° dunkel und zersetzt sich bei ca. 73°. Zersetzt sich im Laufe von 10—12 Stunden unter Bildung eines dunklen Öles, später unter Abscheidung von Selen.

B. Diseleninsäuren.

Butan-diseleninsäure-(1.4), Tetramethylendiseleninsäure $C_4H_{10}O_4Se_2 = HO_2Se\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SeO_2H$. *B.* Das Dinitrat entsteht beim Behandeln von Tetramethylen-diselenid (Syst. Nr. 2668) oder Tetramethylen-diselenocyanat (S. 165) mit warmer 50%iger Salpetersäure (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1929**, 1102). — Dinitrat $C_4H_{10}O_4Se_2 + 2HNO_3$. Krystalle. Explodiert bei 136° unter Bildung von Selen.

C. Seleninsäuren der Carbonsäuren.

Methan-carbonsäure-seleninsäure, Seleninessigsäure $C_2H_4O_4Se = HO_2Se\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Diselenodiglykolsäure (S. 181) mit Wasserstoffperoxyd in Aceton unter Eiskühlung (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 144). — Nadeln (aus Aceton). F: 99° (Zers.).

Äthan-carbonsäure-(1)-seleninsäure-(1), α-Selenin-propionsäure $C_3H_6O_4Se = HO_2Se\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Durch Oxydation der niedrigerschmelzenden Form der inakt. Diselenodilactylsäure (S. 212) mit Wasserstoffperoxyd in Wasser, Dicarbonat-Lösung oder Aceton unter Eiskühlung (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 143) sowie mit verd. Salpetersäure (D: 1,4) bei 40° (BACKER, VAN DAM, *R.* **48**, 1291). — Nadeln (aus Wasser). F: 83° (Gasentwicklung, Gelbfärbung) (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $3{,}6\times 10^{-3}$ (potentiometrisch bestimmt), der 2. Stufe k_2 bei 25°: $3{,}28\times 10^{-6}$ (potentiometrisch bestimmt) (B., VAN D.). — Gibt bei der Einw. von verd. Salzsäure oder schneller von Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure Diselenodilactylsäure (B., VAN D.). — Silbersalz. Amorpher Niederschlag (F.). — $CaC_3H_4O_4Se + 2H_2O$. Sehr leicht lösliches Pulver (VAN D.). — $BaC_3H_4O_4Se + 2H_2O$. Blättchen. Wird bei 150—160° wasserfrei (VAN D.). — $PbC_3H_4O_4Se + H_2O$. Pulver (VAN D.; F.).

b) Linksdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Hilfe von Chinin; das Salz der linksdrehenden Form ist schwerer löslich als das der rechtsdrehenden (BACKER, VAN DAM, *R.* **48**, 1293). Bei der Oxydation von (+)-Diselenodilactylsäure (S. 191) mit Wasserstoffperoxyd (B., VAN D.). — Molekularrotation und -dispersion der freien Säure und des Bariumsalzes: B., VAN D. — Gibt bei der Einw. von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure (+)-Diselenodilactylsäure (B., VAN D.).

Propan-carbonsäure-(2)-seleninsäure-(2), α-Selenin-isobuttersäure, Isobuttersäure-α-seleninsäure $C_4H_8O_4Se = HO_2Se \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α·α'-Diselen-di-isobuttersäure (S. 225) mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Aceton unter Eiskühlung (FREDGA, *J. pr.* [2] **123**, 144). — Tafeln. F: 122° (Zers.). Wird durch Jodwasserstoff, Zinkstaub und schweflige Säure zu α.α'-Diselen-diisobuttersäure reduziert.

VIII. Tellurinsäuren.

A. Monotellurinsäuren.

1. **Methyltellurinsäure** $CH_4O_2Te = CH_3 \cdot TeO_2H$. — Salz des Trimethyltelluroniumhydroxyds $C_4H_{12}O_2Te_2 = [(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot TeO \cdot O]^-$ („β-Dimethyltelluroniumhydroxyd"). Zur Konstitution vgl. LOWRY, *Nature* **123** [1929], 548; *B.* **63** [1930], 1592; L., GILBERT, *Soc.* **1929**, 2077; vgl. a. DREW, *Soc.* **1929**, 561. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Wasser: VERNON, *Soc.* **117**, 94. *B.* Bei der Oxydation von Dimethyltellurid (E II **1**, 279) mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd, Natriumhypochlorit oder Kaliumpermanganat in Salzsäure bei Siedetemperatur (V., *Soc.* **117**, 893). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung des Dimethyltellurdihydroxyds (E II **1**, 279) bei 70° unter 10—20 mm Druck (V., *Soc.* **117**, 93, 895). Sehr hygroskopische Blättchen von intensivem Geruch (V., *Soc.* **117**, 95). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (V., *Soc.* **117**, 95). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: L., GOLDSTEIN, GI., *Soc.* **1928**, 314; GI., L., *Soc.* **1928**, 1999; L., GI., *Soc.* **1929**, 2083; in Gegenwart von Kohlendioxyd: GI., L., *Soc.* **1928**, 1999; in Gegenwart von äquimolekularen Mengen der Salze $[(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot TeCl_4]^-$, $[(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot TeBr_4]^-$ und $[(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot TeI_4]^-$ (s. u.): L., GO., GI., *Soc.* **1928**, 313—315. Konduktometrische und potentiometrische Titration mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure: GI., L., *Soc.* **1928**, 2001, 2003. Kryoskopisches Verhalten von Gemischen mit Salzsäure und mit Jodwasserstoffsäure: GI., L., *Soc.* **1928**, 2008. Zersetzt sich unter Atmosphärendruck bei ca. 100°, unter vermindertem Druck bei 80—90° (V., *Soc.* **117**, 896). Die wäßr. Lösung liefert beim Behandeln mit Halogenwasserstoffsäuren die Verbindungen $[(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot TX_4]^-$ (X = Halogen) (s. u.) (V., *Soc.* **117**, 95; D., *Soc.* **1929**, 565, 567); bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure entsteht außerdem Methyltellurinsäureanhydrid (D.). Gibt mit konz. Salpetersäure die Verbindung $[(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot T(NO_3)_4]^-$ (s. u.) (V., *Soc.* **119**, 695). Verhalten der wäßr. Lösung gegen Silbernitrat, Eisenchlorid, Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure: V., *Soc.* **117**, 86. — $C_4H_{12}O_2Te_2 + 4\,AgNO_3$. Sehr unbeständig (V., *Soc.* **117**, 94).

Methyltellurinsäureanhydrid $C_2H_6O_3Te_2 = (CH_3 \cdot TeO)_2O$. *B.* Neben Trimethyltelluroniumjodid (E II **1**, 281) beim Behandeln des Salzes $[(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot TeO \cdot O]^-$ (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure in Wasser (DREW, *Soc.* **1929**, 565, 566). Wurde nicht rein erhalten. — Scheint in mehreren komplexen Formen mit verschiedener Wasserlöslichkeit zu existieren. Durchdringend riechendes Pulver. Schwärzt sich allmählich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. — Gibt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in Wasser Methyltellurtrijodid (s. u.). Liefert bei der Reduktion mit Kaliumdisulfit (nicht näher beschriebenes) Dimethylditellurid(?)[1]).

Methyltellurtrichlorid $CH_3Cl_3Te = CH_3 \cdot TeCl_3$. — $CH_3 \cdot TeCl_3 + (CH_3)_3TeCl$ bzw. $[(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot TeCl_4]^-$[2]) („β-Dimethyltellurdichlorid"). Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton: VERNON, *Soc.* **117**, 98. *B.* Beim Behandeln der wäßr. Lösung der Verbindung $[(CH_3)_3Te]^+ \cdot [CH_3 \cdot TeO \cdot O]^-$ (s. o.) mit Salzsäure (V., *Soc.* **117**, 98). Blättchen. F: 134° (V., *Soc.* **117**, 98). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: V., *Soc.* **117**, 88; LOWRY, GOLDSTEIN, GILBERT, *Soc.* **1928**, 310. Elektrische Leitfähigkeit in

[1]) Die Verbindung wurde erstmalig von RICE, GLASEBROOK (*Am. Soc.* **56** [1934], 2472) näher beschrieben.

[2]) Zur Konstitution vgl. die bei dem Salz der Methyltellurinsäure (s. o.) angegebene Literatur.

Wasser bei 25°: L., Go., Gi., *Soc.* **1928**, **313**. Leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Chloroform (V., *Soc.* **117**, 694). Gibt beim Erhitzen Tellur und Methylchlorid (V., *Soc.* **117**, 898). Zur Reduktion vgl. Drew, *Soc.* **1929**, 568. Physiologische Wirkung: Dixon bei Knaggs, *V.*, *Soc.* **119**, 108; Cow, Dixon, *J. Physiol.* **56**, 42; *C.* **1922** III, 1096.

Methyltellurtribromid $CH_3Br_3Te = CH_3\cdot TeBr_3$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $[(CH_3)_3Te]^+\cdot[CH_3\cdot TeO\cdot O]^-$ (S. 541) mit Bromwasserstoffsäure (Drew, *Soc.* **1929**, 567). — Gelbe Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich bei 140—150° und schmilzt unter Schwärzung bei 156° (D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: Lowry, Gilbert, *Soc.* **1929**, 2079, 2080. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: L., Gi. Leicht löslich in Äther und Bromwasserstoffsäure, löslich in Aceton (D.). Wird durch Wasser hydrolysiert (D.). — $CH_3\cdot TeBr_3 + (CH_3)_3TeBr$ bzw. $([CH_3)_3Te]^+\cdot[CH_3\cdot TeBr_4]^-$ [1]) („β-Dimethyltellurdibromid"). *B.* Beim Verreiben der Komponenten oder besser beim Lösen in wenig Aceton und Ausfällen mit Chloroform (Drew, *Soc.* **1929**, 563, 567). Beim Behandeln der wäßr. Lösung der Verbindung $[(CH_3)_3Te]^+\cdot[CH_3\cdot TeO\cdot O]^-$ mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,3) (Vernon, *Soc.* **117**, 97). Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol) (V.), schwefelgelbe Krystalle (aus Aceton + Chloroform) (D.). Zersetzt sich bei 135° und schmilzt bei 142° (V.; D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: V., *Soc.* **117**, 88; Lowry, Goldstein, Gilbert, *Soc.* **1928**, 310; L., Gi., *Soc.* **1929**, 2080. Elektrische Leitfähigkeit bei 25° in Wasser: L., Go., Gi.; in Methanol und Acetonitril: L., Go., *Soc.* **1929**, 2085. Leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Chloroform (V., *Soc.* **119**, 694). Gibt beim Erhitzen Tellur und Methylbromid (V., *Soc.* **117**, 898). Zur Reduktion vgl. Drew, *Soc.* **1929**, 568. Physiologische Wirkung: Dixon bei Knaggs, Vernon, *Soc.* **119**, 108; Cow, Dixon, *J. Physiol.* **56**, 42; *C.* **1922** III, 1096. — $CH_3\cdot TeBr_3 + (CH_3)_3TeI$ bzw. $[(CH_3)_3Te]\cdot[CH_3\cdot TeBr_3I]^-$ [1]). *B.* Beim Verreiben der Komponenten oder besser beim Lösen in wenig Aceton und Ausfällen mit Chloroform (Drew, *Soc.* **1929**, 563, 567). Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (Zers.) (D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: Lowry, Gilbert, *Soc.* **1929**, 2079, 2080.

Methyltellurtrijodid $CH_3I_3Te = CH_3\cdot TeI_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyltellurinsäureanhydrid mit Jodwasserstoffsäure in Wasser (Drew, *Soc.* **1929**, 566). — Dunkelrote Nadeln (aus Aceton + Chloroform). Zersetzt sich bei 100—130° unter Gasentwicklung und schmilzt unter erneuter Gasentwicklung bei 180° (D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: Lowry, Gilbert, *Soc.* **1929**, 2080. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: L., Gi. Löslich in Aceton und Äther mit hellroter Farbe, schwer löslich in Chloroform und Eisessig (D.). Wird durch siedendes Wasser oder verd. Jodwasserstoffsäure hydrolysiert, beim Erkalten der Lösungen aber wieder zurückgebildet (D.). — $CH_3\cdot TeI_3 + KI = [CH_3\cdot TeI_4]K$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Kaliumjodid und der Verbindung $[(CH_3)_3Te]^+\cdot[CH_3\cdot TeI_4]^-$ (s. u.) in Aceton, neben Trimethyltelluroniumjodid (E II **1**, 281) (Drew, *Soc.* **1929**, 568). Nicht rein erhalten. Fast schwarz. Löslich in Alkohol mit rötlichbrauner und in Aceton mit tiefroter Farbe. Unlöslich in trocknem Äther. Wird durch wasserhaltige Lösungsmittel leicht dissoziiert. — $CH_3\cdot TeI_3 + (CH_3)_3TeBr$ bzw. $[(CH_3)_3Te]^+\cdot[CH_3\cdot TeBrI_3]^-$. Zur Konstitution vgl. Lowry, Gilbert, *Soc.* **1929**, 2078. *B.* Aus den Komponenten beim Verreiben oder besser beim Lösen in Aceton und Ausfällen mit Chloroform (Drew, *Soc.* **1929**, 563, 568). Existiert in einer stabilen roten und einer labilen purpurfarbenen Form[2]) (D.). Rote, goldglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schwärzt sich unterhalb 90°, ohne zu schmelzen (D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: L., Gi. Geht bei mehrwöchigem Aufbewahren in die purpurfarbene Form über, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol wieder die rote Form gibt (D.). — $CH_3\cdot TeI_3 + (CH_3)_3TeI = [(CH_3)_3Te]^+\cdot[CH_3\cdot TeI_4]^-$ [1]) („β-Dimethyltellurdijodid"). Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton: Vernon, *Soc.* **117**, 96. *B.* Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) auf die Verbindung $[(CH_3)_3Te]^+\cdot[CH_3\cdot TeO\cdot O]^-$ in Wasser (V., *Soc.* **117**, 95; Drew, *Soc.* **1929**, 564). Aus den Komponenten beim Verreiben oder besser beim Lösen in wenig Aceton und Ausfällen mit Chloroform (D.). Fast schwarze oder grüne Krystalle (aus jodwasserstoffhaltigem Methanol) (V., *Soc.* **117**, 95), tief purpurrote oder bronzeglänzende, grünlich schwarze Schuppen oder Plättchen (aus Aceton + Chloroform) (D.). Monoklin prismatisch (Knaggs, V., *Soc.* **119**, 106). Gibt einen purpurroten Strich (D.). D_4^{14}: 3,305 (korr.) (K., V.). Zersetzt sich bei ca. 83° unter Schwärzung (D.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: V., *Soc.* **117**, 88; Lowry, Goldstein, Gilbert, *Soc.* **1928**, 309, 310; L., Gi., *Soc.* **1929**, 2080; in Cyclohexan: Gi., L., *Soc.* **1928**, 3185. Elektrische Leitfähigkeit bei 25° in Wasser: L., Go., Gi.; in Methanol und Acetonitril: L., Gi., *Soc.* **1929**, 2085, 2086; Titration der methylalkoholischen Lösung mit Natronlauge oder Alkalicarbonat-Lösung: V., *Soc.* **117**, 895. Löslich in Methanol mit blutroter Farbe (V., *Soc.* **117**, 95), leicht löslich in Aceton (V., *Soc.* **119**, 694), fast unlöslich in Chloroform (V., *Soc.* **119**, 694; D.) und den meisten nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln

[1]) Vgl. S. 541 Anm. 2.

[2]) Lowry, Gilbert sprechen von einer labilen roten und einer stabilen purpurfarbenen Form.

(D.). Gibt bei der trocknen Destillation Methyljodid und Tellur (V., *Soc.* **117**, 897). Bei der Reduktion entsteht wahrscheinlich Dimethylditellurid (D.). Gibt beim Erwärmen mit Natriumcarbonat-Lösung und anschließenden Behandeln mit Jodwasserstoffsäure Dimethyltellurdijodid (E II 1, 279) und die Verbindung $(CH_3)_3TeI + 2(CH_3)_2TeI_2$ (E II 1, 281) (D.). Dimethyltellurdijodid entsteht auch beim Behandeln mit siedendem Wasser oder mit einer wäßr. Lösung von Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ und Jodwasserstoffsäure (D.). Liefert beim Behandeln mit der äquimolekularen Menge Kaliumjodid in Aceton Trimethyltelluroniumjodid (E II 1, 281) und die Verbindung $CH_3\cdot TeI_3 + KI$ (S. 542) (D.).

Methyltellurtrinitrat $CH_3O_9N_3Te = CH_3\cdot Te(NO_3)_3$. — $CH_3\cdot Te(NO_3)_3 + (CH_3)_3Te\cdot NO_3 = [(CH_3)_3Te]^+\cdot[CH_3\cdot Te(NO_3)_4]^-$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $[(CH_3)_3Te]^+[CH_3\cdot TeO\cdot O]^-$ (s. o.) mit konz. Salpetersäure (VERNON, *Soc.* **119**, 695). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Äthyltellurinsäure $C_2H_6O_2Te = CH_3\cdot CH_2\cdot TeO\cdot OH$. — Salz des Triäthyltelluroniumhydroxyds $C_8H_{20}O_2Te_2 = [(C_2H_5)_3Te]^+[CH_3\cdot CH_2\cdot TeO\cdot O]^-$ („β-Diäthyltelluroniumhydroxyd"). Zur Konstitution s. die Zitate bei Methyltellurinsäure (S. 541). *B.* Beim Eindampfen der wäßr. Lösung von Äthyltellurdihydroxyd (E II 1, S. 359) bei 100° und 15 mm Druck im Stickstoffstrom (GILBERT, LOWRY, *Soc.* **1928**, 3182). Elektrische Leitfähigkeit bei 25° in Wasser allein und in Gegenwart äquimolekularer Mengen der Verbindungen $[(C_2H_5)_3Te]^+[CH_3\cdot CH_2\cdot TeX_4]^-$ (X = Br oder I) (G., L.). Potentiometrische Titration mit 1 n-Salzsäure: G., L. Gibt mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung $[(C_2H_5)_3Te]^+[CH_3\cdot CH_2\cdot TeI_4]^-$ (s. u.) (G., L.), beim Behandeln mit $^1/_2$ Äquivalent Jodwasserstoffsäure bzw. Bromwasserstoffsäure entsteht jedoch Triäthyltelluroniumjodid bzw. Triäthyltelluroniumbromid (E II 1, 360) (L., G.). Liefert mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird (G., L.).

Äthyltellurtrichlorid $C_2H_5TeCl_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot TeCl_3$. — $CH_3\cdot CH_2\cdot TeCl_3 + (C_2H_5)_3TeCl$ bzw. $[(C_2H_5)_3Te]^+[CH_3\cdot CH_2\cdot TeCl_4]^-$ [1]) („β-Diäthyltellurdichlorid"). Farbloses Öl. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt bei —10° (GILBERT, LOWRY, *Soc.* **1928**, 3183). Sehr schwer löslich in Cyclohexan.

Äthyltellurtribromid $C_2H_5TeBr_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot TeBr_3$. — $CH_3\cdot CH_2\cdot TeBr_3 + (C_2H_5)_3TeBr$ bzw. $[(C_2H_5)_3Te]^+[CH_3\cdot CH_2\cdot TeBr_4]^-$ [1]) („β-Diäthyltellurdibromid"). Tiefgelbes Öl. Erstarrt bei —12° (GILBERT, LOWRY, *Soc.* **1928**, 3183). D_4^0: 2,420; $D_4^{22,8}$: 2,360 (L., G., *Soc.* **1929**, 2088). Oberflächenspannung bei 0°: 44,5 dyn/cm; bei 22,8°: 48,3 dyn/cm (L., G.). Parachor: L., G. Sehr schwer löslich in Cyclohexan (G., L.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Cyclohexan: G., L. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: G., L.

Äthyltellurtrijodid $C_2H_5TeI_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot TeI_3$. *B.* Beim Verdünnen der Lösung der Verbindung $[(C_2H_5)_3Te]^+[CH_3\cdot CH_2\cdot TeI_4]^-$ (s. u.) in Aceton mit Chloroform (LOWRY, GILBERT, *Soc.* **1929**, 2089). — Schwarze Nadeln. Zersetzt sich bei 135° (L., G.). Löst sich farblos in Wasser, die Lösung ist sehr stark sauer (L., G.). Löslich in Aceton und Methanol (L., G.). — $C_2H_5\cdot TeI_3 + (C_2H_5)_3TeI$ bzw. $[(C_2H_5)_3Te]^+[CH_3\cdot CH_2\cdot TeI_4]^-$ [1]) („β-Diäthyltellurdijodid"). *B.* Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf die Verbindung $[(C_2H_5)_3Te]^+[CH_3\cdot CH_2\cdot TeO\cdot O]^-$ (s. o.) oder auf Diäthyltelluron (E II 1, 360) (G., L., *Soc.* **1928**, 3183). Dunkelpurpurfarbene Krystalle (aus Methanol). F: 42° (G., L.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Cyclohexan: G., L. Leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Cyclohexan, fast unlöslich in Chloroform (G., L.). Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: G., L. Beim Verdünnen der Lösung in Aceton mit Chloroform scheidet sich Äthyltellurtrijodid (s. o.) aus (L., G.). Beim Eindampfen der Lösung in Aceton entwickeln sich zu Tränen reizende Dämpfe (Jodaceton?) (G., L.). Gibt beim Kochen mit $^1/_2$ Äquivalent Natriumcarbonat in Wasser Triäthyltelluroniumjodid (E II 1, 360) (G., L.). Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in Aceton ebenfalls Triäthyltelluroniumjodid (L., G.).

B. Oxo-tellurinsäuren.

1. Tellurinsäuren der Monooxo-Verbindungen.

β-Oxo-butyltellurtrichlorid, „Tellurmethyläthylketontrichlorid" $C_4H_7OCl_3Te = C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot TeCl_3$. *B.* Beim Kochen von Methyläthylketon mit Tellurtetrachlorid in trockenem Chloroform (MORGAN, ELVINS, *Soc* **127**, 2628). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 101—101,5°. Leicht löslich in Chloroform. Schwärzt sich beim Aufbewahren. Zersetzt sich leicht beim Kochen in Lösungsmitteln.

[1]) Zur Konstitution vgl. die Zitate bei Methyltellurinsäure (S. 541).

β-Oxo-α-methyl-butyltellurtrichlorid, [3-Oxo-pentyl-(2)]-tellurtrichlorid, „Tellurdiäthylketontrichlorid" $C_5H_9OCl_3Te = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot TeCl_3$. *B.* Beim Kochen von Diäthylketon mit Tellurtetrachlorid in Chloroform (MORGAN, ELVINS, *Soc.* **127**, 2629). — Platten (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 77—78°. Beim Erhitzen mit Lösungsmitteln findet geringe Zersetzung statt.

β-Oxo-γ.γ-dimethyl-butyltellurtrichlorid, „Tellurpinakolintrichlorid" $C_6H_{11}OCl_3Te = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$. *B.* Beim Kochen von Pinakolin mit Tellurtetrachlorid in Chloroform, neben anderen Produkten (MORGAN, ELVINS, *Soc.* **127**, 2629). — Plättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). Erweicht bei 110° und schmilzt bei 114—115°.

β-Oxo-α-äthyl-pentyltellurtrichlorid, [4-Oxo-heptyl-(3)]-tellurtrichlorid, „Tellurdipropylketontrichlorid" $C_7H_{13}OCl_3Te = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot TeCl_3$. *B.* Bei der Einw. von Tellurtetrachlorid auf Dipropylketon in Chloroform (MORGAN, ELVINS, *Soc.* **127**, 2629). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff und Petroleum). F: 70°. Zersetzt sich in heißem Aceton und an feuchter Luft.

2. Tellurinsäuren der Dioxo-Verbindungen.

β.δ-Dioxo-α-äthyl-n-heptyltellurtrichlorid, [4.6-Dioxo-nonyl-(3)]-tellurtrichlorid, „Tellurdibutyrylmethantrichlorid" $C_9H_{15}O_2Cl_3Te = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot TeCl_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von Dibutyrylmethan mit $^1/_2$ Mol Tellurtetrachlorid in Chloroform, neben Tellurdibutyrylmethandichlorid (Syst. Nr. 2475) (MORGAN, THOMASON, *Soc.* **125**, 756). — Krystalle (aus Chloroform). F: 87—88° (unter Schwärzung). Sehr leicht löslich in Chloroform. — Wird durch Feuchtigkeit zersetzt. Gibt mit wäßrig-alkoholischer Eisenchlorid-Lösung eine blutrote Färbung.

β.δ-Dioxo-n-decyltellurtrichlorid, „Tellur-n-heptoylacetontrichlorid" $C_{10}H_{17}O_2Cl_3Te = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Decandion-(2.4) mit Tellurtetrachlorid in alkoholfreiem Chloroform (MORGAN, DREW, *Soc.* **125**, 738). — Plättchen. F: 117° (unter Schwärzung). Leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Wird ebenso wie das Kupfersalz durch Wasser oder feuchte Luft hydrolysiert. Beim Behandeln mit Alkalilauge entstehen Alkalitellurit und Decandion-(2.4). Zersetzt sich bei der Einw. von Kaliumdisulfid. — Gibt mit wäßrig-alkoholischer Eisenchlorid-Lösung sofort eine blutrote Färbung. — Kupfersalz. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Kupfer-acetat-Lösung auf β.δ-Dioxo-n-decyltellurtrichlorid in Äther + Chloroform. Blaßgrün. — $Al(C_{10}H_{16}O_2Cl_3Te)_3$(?). *B.* Beim Behandeln von β.δ-Dioxo-n-decyltellurtrichlorid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid. Krystalle.

β.δ-Dioxo-n-dodecyltellurtrichlorid, „Tellur-n-nonoylacetontrichlorid" $C_{12}H_{21}O_2Cl_3Te = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei $2^1/_2$-stdg. Kochen von Dodecandion-(2.4) mit Tellurtetrachlorid in Chloroform, neben „2-n-Heptyl-cyclotelluripentan-3.5-dion-1.1-dichlorid" $H_2C{<}{CO \cdot CH([CH_2]_6 \cdot CH_3) \atop CO \text{———} CH_2}{>}TeCl_2$ (Syst. Nr. 2475) (MORGAN, TAYLOR, *Soc.* **127**, 806). — Schuppen (aus Chloroform + Petroläther). F: 114—115° (unter Schwärzung). — Wird durch Feuchtigkeit langsam unter Bildung von Dodecandion-(2.4) und Tellurdioxyd zersetzt. Zersetzt sich auch beim Behandeln mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ in Wasser. — Gibt in Äther + Chloroform mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Kupfersalz. Blaßgrün.

C. Oxy-oxo-tellurinsäuren.

δ-Äthoxy-β-oxo-γ-pentenyltellurtrichlorid, „Tellur-O-äthyl-acetylacetontrichlorid" $C_7H_{11}O_2Cl_3Te = CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5){:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (MORGAN, DREW, *Soc.* **119**, 614). — *B.* Neben Tellur-acetylacetondichlorid $H_2C{<}{CO \cdot CH_2 \atop CO \cdot CH_2}{>}TeCl_2$ (Syst. Nr. 2475) beim Behandeln von Acetylaceton mit Tellurtetrachlorid in trocknem alkoholhaltigem Chloroform zuletzt bei Siedetemperatur (M., D.). Durch Erhitzen von Tellur-acetylacetondichlorid mit alkoholhaltiger, trockner, mit Chlorwasserstoff gesättigter Chloroform-Lösung in An- oder Abwesenheit von Äthylchlorid; Abwesenheit von Chlorwasserstoff vermindert die Ausbeute (M., D.). — Blaßgelbe Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol + Petroläther). Krystallographisches: BARKER bei

M., D., *Soc.* **119**, 618. Besitzt einen zusammenziehenden, schwach sauren Geschmack. F: 106—107°. Schwer löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff und in kaltem Wasser unter langsamer Zersetzung, leichter in Benzol und Chloroform, praktisch unlöslich in Petroläther. Ist aus der Lösung in Aceton nicht zurückzugewinnen. Reagiert gegen Lackmuspapier auch in trocknem Äther sauer. — Wird beim Behandeln mit Wasser langsam hydrolysiert. Zersetzt sich beim Erhitzen in Lösungsmitteln oberhalb 80° unter Freiwerden von Tellur; in Benzol bildet sich dabei ein intensiv blaues Öl. Bei der Einw. von Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung oder 3 Mol kalter wäßr. Kaliumdisulfit-Lösung findet Spaltung unter Bildung von enol-Acetylaceton-äthyläther (E II 1, 886) statt.

δ-Äthoxy-β-oxo-γ-hexenyl-tellurtrichlorid, „Tellur-O-äthylacetylpropionylmethantrichlorid“ $C_8H_{13}O_2Cl_3Te = C_2H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von Tellur-acetylpropionylmethandichlorid (Syst. Nr. 2475) mit Äthylchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem alkoholhaltigem Chloroform (MORGAN, REEVES, *Soc.* **123**, 451). — Blaßgelbe prismatische Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich bei 120°. Löslich in Chloroform. — Wird infolge Tellurabscheidung langsam bräunlichgrau. Zersetzt sich beim Behandeln mit Natronlauge. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung erst nach dem Kochen und Stehenlassen über Nacht eine tiefrote Färbung.

δ-Äthoxy-β-oxo-γ-heptenyltellurtrichlorid, „Tellur-O-äthyl-n-butyrylacetontrichlorid“ $C_9H_{15}O_2Cl_3Te = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$. B. Beim Kochen von Butyrylaceton mit Tellurtetrachlorid in gewöhnlichem, Alkohol enthaltendem Chloroform, neben Butyrylacetontellurdichlorid (Syst. Nr. 2475) (MORGAN, DREW, *Soc.* **125**, 738). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 105,5—106,5° (geringe Zers.). — Gibt bei der Hydrolyse mit 5 n-Natronlauge einen erdigen Geruch, der charakteristisch für die O-Äthyl-β-diketone ist, die aus diesem Typ von Tellurderivaten erhalten werden. — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

δ-Äthoxy-β-oxo-α-methyl-γ-hexenyltellurtrichlorid, 5-Äthoxy-3-oxo-hepten-(4)-yl-(2)-tellurtrichlorid, „Tellur-O-äthylpropionylmethantrichlorid“ $C_9H_{15}O_2Cl_3Te = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot TeCl_3$. *B.* In geringer Menge neben viel Tellur-dipropionylmethandichlorid (Syst. Nr. 2475) bei 1½-stdg. Kochen von 1 Mol Tellurtetrachlorid mit etwas über 2 Mol Dipropionylmethan in gereinigtem Chloroform (MORGAN, DREW, *Soc.* **125**, 740). — Zitronengelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 110—111° (unter Zers. und Schwärzung). Leicht löslich in kalten organischen Lösungsmitteln mit hellgelber Farbe. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischem Chloroform keine Farbreaktion, zersetzt sich aber schnell unter Bildung einer gelben Trübung. Bei der Einw. von Alkalilauge tritt der erdige Geruch nach freiem O-Äthyläther des Dipropionylmethans auf.

β-Äthoxy-δ-oxo-ε-methyl-β-hexenyltellurtrichlorid, „Tellur-O-äthyl-isobutyrylacetontrichlorid“ $C_9H_{15}O_2Cl_3Te = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Isobutyrylaceton mit ½ Mol Tellurtetrachlorid in Chloroform neben sirupösen Produkten (MORGAN, DREW, *Soc.* **125**, 743). — Blaßgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Benzol + Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 103° (unter Schwärzung). — Wird durch 5 n-Natronlauge zersetzt. — Gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

β-Äthoxy-δ-oxo-ζ-methyl-β-heptenyltellurtrichlorid, „Tellur-O-äthylisovalerylacetontrichlorid“ $C_{10}H_{17}O_2Cl_3Te = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$. *B.* Neben wenig „Tellur-bis-isovalerylaceton-dichlorid“ (E II 1, 899) bei 1-stdg. Kochen von 1 Mol Tellurtetrachlorid mit 2 Mol Isovalerylaceton in alkoholhaltigem Chloroform (MORGAN, DREW, *Soc.* **125**, 744). — Zitronengelbe Krystalle. Schmilzt bei 88—92° zu einem gelben Glas, bei 100—101° zu einer Flüssigkeit, aus der schnell Tellur abgespalten wird. Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Petroläther. — Wird durch kalte wäßr. Kalilauge hydrolysiert. — Gibt mit Eisenchlorid zunächst eine gelbe, nach 10 Min. eine rote Färbung.

β-Äthoxy-δ-oxo-ε.ε-dimethyl-β-hexenyltellurtrichlorid, „Tellur-O-äthylacetylpinakolintrichlorid“, „Tellur-O-äthylpivalylacetontrichlorid“ $C_{10}H_{17}O_2Cl_3Te = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$. *B.* Neben geringen Mengen Tellur-bis-acetylpinakolindichlorid (E II 1, 899) beim Kochen von Acetylpinakolin mit Tellurtetrachlorid in alkoholhaltigem Chloroform (MORGAN, DREW, *Soc.* **121**, 937). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther). Schmilzt bei 116° zu einer Flüssigkeit, die rasch schwarz wird. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit kalter wäßriger Natronlauge oder Natriumcarbonat-Lösung enol-Acetylpinakolin-äthyläther (E II 1, 887). — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

δ-Äthoxy-β-oxo-α.α.ε-trimethyl-γ-hexenyltellurtrichlorid, [5-Äthoxy-3-oxo-2.6-dimethyl-hepten-(4)-yl-(2)]-tellurtrichlorid, „Tellur-O-äthyldiisobutyrylmethantrichlorid“ $C_{11}H_{19}O_2Cl_3Te = (CH_3)_2CH \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot TeCl_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Diisobutyrylmethan (E II 1, 849)

D. Tellurinsäuren der Carbonsäuren.

α-**Trichlortellur-propionsäure** $C_3H_5O_2Cl_3Te = Cl_3Te \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Propionsäureanhydrid mit Tellurtetrachlorid in Chloroform; wurde nicht rein erhalten (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1087). — Platten. F: 145—150. Wird beim Aufbewahren an der Luft flüssig. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ α.α'-Ditellurdipropionsäure (S. 212).

α-**Tribromtellur-propionsäure** $C_3H_5O_2Br_3Te = Br_3Te \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α.α'-Ditellurdipropionsäure (S. 212) mit Brom in Chloroform (MORGAN, KELLETT, *Soc.* **1926**, 1088). — Gelber Niederschlag. F: 139—141°. Leicht löslich in Äther und Aceton, in warmem Benzol, Chloroform und Äthylacetat. — Zersetzt sich beim Aufbewahren im geschlossenen Rohr zu einem grünschwarzen Produkt.

E. Tellurinsäuren der Oxy-carbonsäuren.

β-**Äthoxy-γ-carbäthoxy-allyltellurtrichlorid**, „Tellur-äthyl-O-äthyl-acetoacetat-trichlorid" $C_8H_{13}O_3Cl_3Te = C_2H_5O \cdot CO \cdot CH{:}C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot TeCl_3$. *B.* Durch halbstündiges Kochen von 1 Mol Tellurtetrachlorid mit 2 Mol Acetessigester in alkoholhaltigem Chloroform (MORGAN, DREW, *Soc.* **125**, 753). — Plättchen (aus Ligroin oder Benzol + Petroläther). F: 90—92°. Zersetzt sich bei etwa 140°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. — Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. Bei der Hydrolyse mit Alkalilauge entsteht ein gelbes Öl, das wahrscheinlich β-Äthoxy-crotonsäure-äthylester ist. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. [HOMANN]

IX. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_nH_{2n+3}N$.

1. Aminomethan, Methylamin $CH_5N = CH_3 \cdot NH_2$ (H 32; E I 316).

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. Im ätherischen Öl aus der Wurzel von Leptotaemia dissecta (WAKEMAN, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 32; *C.* **1925** I, 2241). In der Wasserminze (Mentha aquatica L.) (GORDON, *Am. J. Pharm.* **100**, 446, 524; *C.* **1928** II, 2078, 2196). Pflanzen, in denen Methylamin nachgewiesen wurde, sind bei C. WEHMER, M. HADDERS in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 248, zusammengestellt; Literaturhinweise dazu s. in C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1929]; Bd. II [Jena 1931].

B. Zur Bildung aus Methanol und Ammoniak durch Erhitzen in Gegenwart von Zinkchlorid nach MERZ, GASIOROWSKI (*B.* **17**, 639) vgl. TURNER, HOWALD, *Am. Soc.* **42**, 2664. Beim Leiten von Methanoldampf und Ammoniak über Silicagel bei 480° erhält man 14% Methylamin (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1075). Bildung aus Methanol und Ammoniak durch Überleiten über Thoriumoxyd nach MAILHE, DE GODON (*Bl.* [4] **21**, 280; *J. Pharm. Chim.* [7] **16**, 228) und MAILHE (*A. ch.* [9] **13**, 188): DAVIS, ELDERFIELD, *Am. Soc.* **50**, 1787. Methylamin bildet sich bei der Einw. von Chlorsulfonsäuremethylester auf kaltes 1%iges wäßriges Ammoniak (TRAUBE, *Z. ang. Ch.* **38**, 443) sowie beim Erwärmen von 5%igem absolut-alkoholischem Ammoniak mit p-Toluolsulfonsäure-methylester (RODIONOW, *Bl.* [4] **45**, 116). Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Ammonium, neben anderen Produkten (WERNER, *Soc.* **105** [1914], 2766; DENHAM, KNAPP, *Soc.* **117**, 238); Zusätze von Ammoniak, Ammoniumsulfat oder Ammoniumbenzolsulfonat steigern die Ausbeute an Methylamin (D., K.). Durch Umsetzung von Mononatriumcyanamid mit Methyljodid in Methanol oder mit Dimethylsulfat in Wasser und Verseifung der Reaktionsprodukte mit Alkalien (TR., KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1467, 1468). Beim Behandeln von Monochloramin mit Methylmagnesiumbromid

oder (in geringerer Ausbeute) mit Methylmagnesiumjodid in Äther (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194). Methylamin entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Ameisensäure mit Hexamethylentetramin (SOMMELET, FERRAND, *Bl.* [4] **25**, 457). Neben anderen Produkten bei Einw. von ultraviolettem Licht auf Gemische aus Ammoniak und Kohlendioxyd (BALY, HEILBRON, STERN, *Soc.* **123**, 186; vgl. a. SNOW, STONE, *Soc.* **123**, 1514). Aus Trichlornitrosomethan durch Reduktion mit Eisen in Eisessig anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70° (PRANDTL, SENNEWALD, *B.* **62**, 1765).

Methylamin entsteht ferner durch Reduktion von Kaliumcyanid oder Kaliumrhodanid mit Chrom(II)-chlorid und überschüssiger Natronlauge in der Hitze (TRAUBE, LANGE, *B.* **58**, 2775). Bildet sich neben anderen Produkten in geringer Menge bei der Elektrolyse von Ammoniumacetat in wäßr. Ammoniak an Graphitanoden sowie beim Eintropfen von Acetpersäure in ein mit Ammoniak-Gas gefülltes, auf 150° erhitztes Gefäß (FICHTER, LINDENMAIER, *Helv.* **12**, 566, 569). Beim Erhitzen von Glycin mit Diphenylamin auf 210—220° (ABDERHALDEN, GEBELEIN, *H.* **152**, 127). Bei der trocknen Destillation von Tabak (GABEL, KIPRIANOW, *C.* **1929** II, 2273). Bei 60-tägiger tryptischer Verdauung von Casein in 0,8%iger Soda-Lösung bei 37°, neben anderen Produkten (FRÄNKEL, JELLINEK, *Bio. Z.* **130**, 603). — *Darst.* Durch Erhitzen von 17 Teilen Formaldehyd (40%ig) mit 8 Teilen Ammoniumchlorid und 7 Teilen 96%igem Alkohol auf etwa 75° (I. G. Farbenind., D.R.P. 468895; *C.* **1929** II, 1467; *Frdl.* **16**, 308). Reindarstellung durch Überführung in Benzaldehyd-methylimid und nachfolgende Hydrolyse mit konz. Salzsäure: SOMMELET, *Cr.* **178**, 218.

Physikalische Eigenschaften.

E: —92,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). Verbrennungswärme von flüssigem Methylamin bei konstantem Volumen: 255,7 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. chim. Phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 403). Zum Absorptionsspektrum des Dampfes vgl. HENRI, *C. r.* **177**, 1039. Dielektrizitätskonstante bei 15° und 760 mm: 1,0066 (CORDONNIER, GUINCHANT, *C. r.* **185**, 1449). Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$: 1,31 (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30** [1929], 392).

Verteilung bei 25° zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 231; zwischen Wasser und Äther: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 626; zwischen Wasser und Benzol: HERZ, STANNER, *Ph. Ch.* **128**, 400; zwischen Wasser und Toluol: H., ST.; zwischen Wasser und Xylol: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 226. Lösungsvermögen für anorganische Salze: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2082. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167. Dampfdruckdiagramm der Systeme mit Lithiumchlorid, -bromid und -jodid: SIMON, GLAUNER, *Z. anorg. Ch.* **178**, 184, 187, 188. Einfluß auf das Absorptionsspektrum von Tetranitromethan in Alkohol: GRAHAM, MACBETH, *Soc.* **119**, 1363. Beweglichkeit von Ionen in Methylamindampf und in Gemischen aus Methylamindampf und Wasserstoff: LOEB, DYK, *Pr. nation. Acad. USA.* **15**, 148; *C.* **1929** I, 2390. Elektrische Leitfähigkeit der Salze s. dort. Elektrische Leitfähigkeit von Kalium, Caesium und Caesiumjodid in flüssigem Methylamin bei —33,5° und —48,5°: GIBSON, PHIPPS, *Am. Soc.* **48**, 318. Dissoziationskonstante k bei 25° (aus potentiometrischen Messungen): $4,42 \cdot 10^{-4}$ (HARNED, ROBINSON, *Am. Soc.* **50**, 3174). Dissoziation in Wasser, Wasser + Methanol und Wasser + Alkohol bei 18° und 19,3°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 354; **118**, 336. Elektromotorische Kraft von Ketten mit Methylamin und Alkalichlorid-Lösungen: H., R., *Am. Soc.* **50**, 3172. Geschwindigkeit der Zersetzung von Diacetonalkohol in Lösungen von Natriumchlorid und Natriumsulfat in Methylamin bei 25°: ÅKERLÖF, *Am. Soc.* **50**, 736.

Chemisches Verhalten.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Methylamin-hydrochlorid und Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak entsteht Jodoform in sehr geringer Menge (CADY, TAFT, *J. phys. Chem.* **29**, 1073). Methylamin liefert beim Ozonisieren in der Kälte Formaldehyd, Salpetersäure und salpetrige Säure (STRECKER, THIENEMANN, *B.* **53**, 2110). Bei der Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Silbernitrat und Ammoniumchlorid in ammoniakalischer Lösung erhält man Cyanwasserstoff (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **174**, 41; *C. r. Soc. Biol.* **86**, 180; *C.* **1922** I, 1228); oxydiert man nur mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung, so entsteht Cyansäure (F., LAUDE, *C. r.* **172**, 1242). Zersetzung des Hydrochlorids durch Natriumhypobromit-Lösung: CORDIER, *M.* **47**, 338. Das Hydrochlorid spaltet bei Einw. von salpetriger Säure quantitativ Stickstoff ab (BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1961). Geschwindigkeit der Reaktion mit salpetriger Säure bei 25° unter verschiedenen Bedingungen: TAYLOR, *Soc.* **1928**, 1101. Methylamin wird durch äquivalente Mengen Sulfoperamidsäure $H_2N \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ bei 100° zu 43—46% in Methylhydrazin übergeführt (SOMMER, SCHULZ, NASSAU, *Z. anorg. Ch.* **147**, 154); bei Gegenwart von verd. Natronlauge erhält man Methylhydrazin in einer Ausbeute von 65% (S., SCH., D.R.P. 338609; *C.* **1921** IV, 586; *Frdl.* **13**, 204). Fällungs- und Farbreaktionen mit Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, 173; *C.* **1926** II, 470.

Methylamin reagiert mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Alkohol unter Bildung von N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (LEYMANN, *B.* **15** [1882], 1234; VALTON, *Soc.* **127**, 41). Leitet man Methylamin in eine absolut-alkoholische Lösung von 6-Chlor-3.4-dinitro-toluol bei 15° ein, so entsteht 6-Chlor-4-nitro-3-methylamino-toluol; mit 6-Chlor-2.3-dinitro-toluol in Alkohol bildet sich 6-Chlor-3-nitro-2-methylamino-toluol (MORGAN, JONES, *Soc.* **119**, 189). Methylamin liefert beim Behandeln mit Benzophenonchlorid in Wasser in der Kälte Benzophenon-methylimid (SOMMELET, *C. r.* **184**, 1338); dieselbe Verbindung erhält man beim Einleiten von Methylamin in eine Schmelze von Benzophenon-anil und Anilin-hydrobromid (REDDELIEN, *B.* **54**, 3130). Bei längerem Aufbewahren der gesättigten Lösung von Methylamin in Aceton entsteht N-Methyl-diacetonamin (H **4**, 323) (GÖTSCHMANN, *A.* **197** [1879], 38; vgl. BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11** [1925], 280). Beim Kochen des Hydrochlorids mit 30%iger Formaldehyd-Lösung und Aceton bildet sich nicht Methyl-bis-[γ-oxo-butyl]-amin (MANNICH, *Ar.* **255**, 267), sondern es entstehen zwei stereoisomere Formen des 4-Oxy-1.4-dimethyl-3-acetyl-piperidins (MANNICH, BALL, *Ar.* **1926**, 68). Beim Erwärmen mit der Disulfit-Verbindung des Isonitrosoacetophenons erhält man Methylisoindileucin (Syst. Nr. 3573) (GASTALDI, *G.* **51** I, 252). Methylamin gibt mit einer verdünnten essigsauren Phthalaldehyd-Lösung zunächst einen Niederschlag, dann eine grünlichbraune Färbung (SEEKLES, *R.* **43**, 94). Bei der Einw. von 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung auf 4-Nitro-2-formyl-phenylschwefelbromid in Benzol entsteht das Brommethylat des 5'-Nitro-[benzo-1'.2':4.5-isothiazol]-brommethylats-(2)(s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 4195) (FRIES, *A.* **454**, 274). Beim Neutralisieren mit 4-Nitro-phenylessigsäure in Wasser und folgenden Behandeln mit 30%iger Formaldehyd-Lösung erhält man β-Methylamino-α-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (MANNICH, STEIN, *B.* **58**, 2661).

O_2N·[C₆H₃]<CH / S>N(CH₃)·Br

Eine 20%ige Lösung eines Gemisches aus 3 Mol Methylamin und 1 Mol höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester in Benzol liefert bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur und folgendem Erwärmen auf 100° 1-Methyl-pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester und wenig α.α'-Dibrom-adipinsäure-bis-methylamid (v. BRAUN, SEEMANN, *B.* **56**, 1841; vgl. auch WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **35** [1902], 2067). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Harnstoff auf 160—170° erhält man N.N'-Dimethyl-harnstoff (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1818). Bei der Reaktion mit Cyanharnstoff in Alkohol im Rohr bei 100° entsteht [Methyl-guanyl]-harnstoff (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1393, 1394). Erhitzt man Methylamin-hydrochlorid mit Natriumdicyanamid auf 130°, so bildet sich 1.5-Dimethyl-biguanid (SL., TSCH., *B.* **62**, 1394). Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Dicyandiamid auf 180° in der Hauptsache Methylguanidin (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1793; TRAUBE, GORNIAK, *Z. ang. Ch.* **42**, 380); daneben entstehen Guanidin und 1-Methyl-biguanid (PHILIPPI, MORSCH, *B.* **60**, 2120). Bei der Kondensation von Methylamin mit Chloraceton und Acetessigester erhält man 1.2.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (H. FISCHER, SMEYKAL, *B.* **56**, 2374). Methylamin liefert beim Behandeln mit Succindialdehyd und Acetessigester in verd. Kalilauge Tropanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 3366) (E. MERCK, D.R.P. 345759; *Frdl.* **13**, 850); dieselbe Verbindung entsteht bei der Umsetzung von Methylamin mit Succindialdehyd und dem Calciumsalz des Aceton-dicarbonsäure-monoäthylesters (M., D.R.P. 344031; *Frdl.* **13**, 849). Beim Behandeln mit dem Calciumsalz der Acetondicarbonsäure und Glutardialdehyd in Wasser, Versetzen mit Salzsäure und folgenden Kochen erhält man Pseudopelletierin (Syst. Nr. 3180) (MENZIES, ROBINSON, *Soc.* **125**, 2167). Setzt man essigsaures Methylamin in Wasser mit Succinyldiessigsäure-diäthylester um, so bildet sich 1-Methyl-pyrrol-diessigsäure-(2.5)-diäthylester (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 14). Beim Erwärmen von Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin mit Methylamin in Alkohol erhält man N-Methyl-2.4.6-trinitro-anilin (JAMES, JONES, LEWIS, *Soc.* **117**, 1275). Methylamin liefert beim Behandeln mit Anhydro-N-pyridinium-sulfonsäure Methylsulfamidsäure (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1980; D.R.P. 499571; *Frdl.* **16**, 533).

Methylamin erzeugt auf Eichenholz eine braune Färbung (TINKLER, *Biochem. J.* **15**, 482). Über Amidierung von Baumwolle durch Methylamin vgl. KARRER, WEHRLI, *Helv.* **9**, 595.

Physiologisches Verhalten; Analytisches.

Über das physiologische Verhalten vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I, 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1042; vgl. ferner YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 693; KÜNNEMANN, *Dtsch. tierärztl. Wschr.* **36**, Festschrift, S. 80; *C.* **1928** II, 791; vgl. a. NAKAMURA, *Ber. Physiol.* **34**, 647; *C.* **1926** II, 610. Einfluß von Methylamin-hydrochlorid auf die Wirksamkeit von Pankreasamylase: DESGREZ, MOOG, *C. r.* **172**, 552.

Das Hydrochlorid gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung einen rotbraunen Niederschlag, mit NESSLERs Reagenz einen gelben Niederschlag (SNOW, STONE, *Soc.* **123**, 1511). Zum Nachweis von Methylamin neben überschüssigem Ammoniak leitet man das aus den Salzen

freigemachte Basengemisch in eine 0,5%ige alkoholische Lösung von 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol; bei Anwesenheit von Methylamin scheidet sich nach längerem Stehenlassen des Reaktionsgemischs N-Methyl-2.4-dinitro-anilin ab (VALTON, *Soc.* **127**, 41). Trennung von Ammoniak, Dimethylamin und Trimethylamin s. bei Trimethylamin, S. 555. Mikrochemischer Nachweis, auch neben Ammoniak und Äthylamin, als 2.4-Dinitro-α-naphtholat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 187.

Salze des Methylamins mit einfachen anorganischen Säuren.

$CH_5N + HCl = CH_3 \cdot NH_3Cl$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 111. F: 232° bis 233,5° (korr.) (SOMMELET, *C. r.* **178**, 219). D: 1,23 (H., *Z. Kr.* **67**, 111). Einfluß auf die Koagulation eines Arsen(III)-sulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 311. Adsorption an Calciumpermutit: UNGERER, *Koll.-Z.* **36**, 230; *C.* **1925** II, 274. Elektrolytische Wasserüberführung in verd. Lösungen: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* **126**, 163. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: RE., ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 151; in flüssigem Schwefelwasserstoff: QUAM, WILKINSON, *Am. Soc.* **47**, 993. — $CH_5N + HClO_2$. Zersetzlich (LEVI, *G.* **52** I, 208; *R. A. L.* [5] **31** I, 54). — $CH_5N + HBr$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 107. D: 1,78. — $CH_5N + HI$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 107. F: 263—265° (unter Bräunung) (BILTZ, MAX, *A.* **423**, 300). D: 2,20 (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol und Alkohol, löslich in Aceton und Benzol, sehr schwer löslich in Essigester, Chloroform und Äther (B., M.). Einfluß auf die Autoxydation von Acrolein: MOUREU, DUFRAISSE, *C. r.* **176**, 799. — Carbonat. Über das Gleichgewicht mit dem entsprechenden Carbamat bei 18° vgl. FAURHOLT, *J. Chim. phys.* **22**, 15.

E I 318, Z. 19 v. u. statt „$D_4^{100,7}$" lies „D_4^{107}"

Verbindungen von Methylamin (bzw. seinen Salzen) mit weiteren anorganischen Stoffen.

$(CH_3 \cdot NH_3)ICl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Methylamin in konz. Salzsäure bei Gegenwart von 1 Mol Jod (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 187). Goldgelbe Prismen (aus Salzsäure). F: 96° (Zers.). Sehr leicht löslich in Salzsäure. — $(CH_3 \cdot NH_3)I_3$. *B.* Aus Methylamin-hydrojodid durch Behandeln mit Äthylenjodid in Alkohol bei 50—60° (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 259). Blauschwarze Platten. F: 35—37°. Leicht löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Auf tensimetrischem Wege wiesen SIMON, GLAUNER (*Z. anorg. Ch.* **178**, 184, 187, 188) die Existenz von Verbindungen aus 1 Mol Lithiumchlorid und 1, 2, 3 und 4 Mol Methylamin, aus 1 Mol Lithiumbromid und 1, 2, 3 und 4 Mol Methylamin und aus 1 Mol Lithiumjodid und 1, 2 und 3,5 Mol Methylamin nach. Bildungswärmen dieser Verbindungen: HÜTTIG, *M.* **53/54**, 302. — Chloroaurat. Hellgelbe Prismen. F: 233—235° (unscharf) (KELLER, BERNHARD, *Ar.* **1925**, 410). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $4CH_5N + BeCl_2$. Niederschlag. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt; schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln (FRICKE, HAVESTADT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 125). — Methylammoniumalaun $(CH_3 \cdot NH_3)Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (QUILICO, *G.* **58**, 687). Röntgenographische Untersuchung: QU. — $(CH_3 \cdot NH_3)_2SnCl_6$ (vgl. a. GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 170). Röntgenogramm: WYCKOFF, *Am. J. Sci.* [5] **16**, 354; *C.* **1928** II, 2433. — $(CH_3 \cdot NH_3)_2SnBr_6$. Röntgenogramm: WY., *Am. J. Sci.* [5] **16**, 350; *C.* **1928** II, 2433. Trigonal rhomboedrisch (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 244). $D^{16,5}$: 2,974 (M.).

$(CH_3 \cdot NH_3)SbCl_4$. Tetragonale Krystalle (aus Salzsäure) (GUTBIER, HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 157). — $(CH_3 \cdot NH_3)_5Bi_2Cl_{11}$. Krystalle. Zersetzt sich allmählich oberhalb 240° (REMY, PELLENS, *B.* **61**, 866). — $(CH_3 \cdot NH_3)_4BiCl_7$. Krystalle. Schmilzt oberhalb 210° unter Zersetzung (RE., P.). — $(CH_3 \cdot NH_3)_3Bi_2Cl_9$. Rhombische Tafeln (GU., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 144); Nadeln (RE., P., *B.* **61**, 866). F: 302° (RE., P.). Ziemlich schwer löslich (RE., P.). Leicht löslich in Salzsäure (G., M.). — $(CH_3 \cdot NH_3)Bi(NO_3)_4$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen auf über 400° sowie bei der Einw. von Wasser oder Alkohol (VOURNAZOS, *C. r.* **176**, 1557). — $(CH_3 \cdot NH_3)[Bi(O \cdot CHO)Br_3]$. Gelbliche Krystalle. Löslich in Essigsäure (VOURNAZOS, *C. r.* **176**, 1557). Zersetzt sich beim Erhitzen auf über 400° sowie beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol. — $(CH_3 \cdot NH_3)[Bi(O \cdot CO \cdot CH_3)Br_3]$. Gelbe Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (V., *Bl.* [4] **33**, 702). — $(CH_3 \cdot NH_3)[Bi(O \cdot CO \cdot CH_3)I_3]$. Purpurrotes Pulver. Löslich in Wasser (V., *C. r.* **178**, 2091). — $(CH_3 \cdot NH_3)_2SeBr_6$. Trigonal rhomboedrisch (pseudosymmetrisch) (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 243). D^{17}: 2,901. — $3(CH_3 \cdot NH_3)_2SO_4 + [CrCl_2(H_2O)_4]_2SO_4$. Grüne hygroskopische Nadeln (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **110**, 159). — $H_2(CH_3 \cdot NH_3)_6(SO_4)_4 + [CrCl_2(H_2O)_4]_2SO_4$. Grüne Blättchen (L.). — $(CH_3 \cdot NH_3)_2SO_4 + [CrCl(H_2O)_5]SO_4$. Grün, ölig (L.). — Salz der Reinecke-Säure $(CH_3 \cdot NH_3)[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. Krystalle (aus Wasser) (HANTZSCH, *B.* **61**, 1786). Ziemlich schwer löslich. — $6CH_5N + 7WO_3 + 5H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Anilin, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (KRAUSE, KRAUSKOPF, *Am. Soc.* **47**, 1691). — $6CH_5N + 7WO_3 + 9H_2O$. Prismen (aus Wasser). Das Krystallwasser beginnt schon beim Trocknen zu entweichen (EKELEY, *Am. Soc.* **31** [1909], 665). — Methyl-

aminverbindung des Uranylacetylacetons $CH_5N + UO_2(C_5H_7O_2)_2 + C_5H_8O_2$. Zur komplexen Formulierung vgl. HAGER, *Z. anorg. Ch.* **162**, 83. Orangegelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Wasser (HAGER, *Z. anorg. Ch.* **162**, 84).

$(CH_3\cdot NH_3)_4FeCl_7 + FeCl_3 + 0,5H_2O$. Orangerote Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 161° (REMY, *B.* **58**, 1568; RE., ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 145). Wird durch Wasser oder Alkohol allmählich zersetzt (RE., RO., *J. pr.* [2] **114**, 145). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: RE., RO., *J. pr.* [2] **114**, 150. — $(CH_3\cdot NH_3)FeCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: ca. 211° (RE.; RE., RO., *J. pr.* [2] **114**, 144). Sehr leicht löslich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung, leicht in Alkohol (RE.; RE., RO.). — $[Ni(CN)_2(CH_3\cdot NH_2)_2]$. Weißgrau. Leicht zersetzlich (HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 211). — $[Ni(CN)_2(CH_3\cdot NH_2)]$. Violettblau (H., *Z. anorg. Ch.* **178**, 210). Dampfdruck zwischen 20° und 100°: H., *Z. anorg. Ch.* **178**, 205.

$[RuCl_2(CH_3\cdot NH_3Cl)_4]Cl$. Rotbraune Nadeln (GUTBIER, *B.* **56**, 1010). Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $[RuBr_2(CH_3\cdot NH_3Br)_4]Br$. Tiefdunkle Blättchen (GU., *B.* **56**, 1011). — $(CH_3\cdot NH_3)_2RuBr_5$. Schwarze Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Wird durch Wasser und durch verd. Alkohol schnell zersetzt (GU., KRAUSS, *B.* **54**, 2836). — $[RhCl_2(CH_3\cdot NH_3Cl)_4]Cl$. Dunkelrote Blättchen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GU., *Z. anorg. Ch.* **129**, 81). — $(CH_3\cdot NH_3)_2[Os(OH)Cl_5]$. Gelbrote Blättchen. Löslich in Alkohol und Wasser (KRAUSS, WILKEN, *Z. anorg. Ch.* **137**, 360). — $(CH_3\cdot NH_3)_2[Os(OH)Cl_3Br_2]$. Hellrote Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (KR., WI.). — $(CH_3\cdot NH_3)_2[OsCl_6]$. Orangerote Blättchen (KR., WI.). — $(CH_3\cdot NH_3)_2[OsCl_5Br]$. Rote Blättchen (KR., WI.). — $(CH_3\cdot NH_3)_2[Os(OH)Br_5]$. Hellbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KR., WI.). — $(CH_3\cdot NH_3)_2[OsBr_6]$. Schwarze Krystalle (KR., WI.). — $(CH_3\cdot NH_3)_2[OsCl_3Br_3]$. Dunkelrote Blättchen. Löslich in Wasser und Bromwasserstoffsäure (KR., WI.). — $(CH_3\cdot NH_3)_2PtCl_6$. Röntgenogramm: WYCKOFF, *Am. J. Sci.* [5] **16**, 350; *C.* **1928** II, 2433. — $4CH_5N + PtCl_2 + 4HgCl_2$. Nadeln (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **126**, 134). — $2CH_5N + 2NH_3 + PtCl_2 + 4HgCl_2$. Cis-Form: Nadeln; trans-Form: dünne Krystalle (STR.).

Salze und additionelle Verbindungen des Methylamins mit organischen Verbindungen.

Salze mit organischen Verbindungen, die gleichzeitig Metalle enthalten, s. im vorangehenden Abschnitt. — Salz der Dithiocarbazinsäure $CH_5N + CH_4N_2S_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (Zers.). Leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol (LOSANITCH, *Soc.* **119**, 765). — Salz der Diglykolsäure $CH_5N + C_4H_6O_5$. Nadeln. F: 140° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 121; *C.* **1921** III, 33). Liefert beim Schmelzen im Vakuum Diglykolsäure-methylimid. — Di-d-tartrat. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 170° (Zers.) (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 992). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 508,4 kcal/Mol. Leicht löslich in Wasser, schwer in allen anderen Lösungsmitteln. — Diracemat. Hygroskopische Krystalle. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 506,4 kcal/Mol (C., V., *R.* **44**, 993). Leicht löslich in Wasser, schwer in allen übrigen Lösungsmitteln. — Di-mesotartrat. Krystalline, sehr hygroskopische Masse (aus Alkohol). F: ca. 75° (C., V., *R.* **44**, 993). Leicht löslich in Wasser, schwer in allen übrigen Lösungsmitteln. — Pikrat $CH_5N + C_6H_3O_7N_3$. F: 215° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 456).

Funktionelle Derivate des Methylamins.

Dimethylamin $C_2H_7N = (CH_3)_2NH$ (H 39; E I 320). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Methanol mit Ammoniak in Gegenwart von Zinkchlorid auf ca. 300° (TURNER, HOWALD, *Am. Soc.* **42**, 2664). Beim Leiten eines Gemisches von Methanol und Ammoniak über Silicagel bei 480° erhält man 18% Dimethylamin (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1075). Beim Erhitzen von Anilin mit Methanol bei Gegenwart eines metallischen Katalysators unter Druck (HUTIN, *Monit. scient.* [5] **9** II, 195; *C.* **1920** II, 494). Dimethylamin entsteht auch neben anderen Produkten beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Ammonium (DENHAM, KNAPP, *Soc.* **117**, 243). Neben Methylamin bei der Umsetzung von Mononatriumcyanamid mit Methyljodid in Methanol oder Dimethylsulfat in Wasser und Verseifung der Reaktionsprodukte mit Alkalien (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1467, 1468). In geringer Menge neben β.β-Dimethyl-hydroxylamin beim Behandeln von Äthylnitrat mit Methylmagnesiumjodid in Äther (HEPWORTH, *Soc.* **119**, 256). Aus N-Nitroso-dimethylamin durch Einw. von Titan(III)-chlorid in Wasser (Chem. Fabr. Grünau, D.R.P. 482795; *C.* **1930** I, 1372; *Frdl.* **16**, 353). Aus β.β-Dimethyl-hydroxylamin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (HE., *Soc.* **119**, 256). Bei der trocknen Destillation von Tabak (GABEL, KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, Techn. Teil, S. 51; *C.* **1929** II, 2273). Erscheint in geringer Menge im Harn von Kaninchen nach Verfütterung von Trimethylamin (LANGLEY, *J. biol. Chem.* **84**, 566).

Physikalische Eigenschaften.

E: —96,0° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266) $D^{-33,5}$: 0,727 (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2476). Viscosität bei —33,5°: 0,004368 g/cmsec (E.). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Verbrennungswärme von flüssigem Dimethylamin bei konstantem Volumen: 416,1 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 414). Luminescenz bei Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett: WAWILOW, TUMMERMANN, *Z. Phys.* **54**, 270; *C.* **1929** I, 3070. Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$: 1,05 (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30** [1929], 392).

Verteilung bei 25° zwischen Wasser und Chloroform: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 231; zwischen Wasser und Äther: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 626; zwischen Wasser, Benzol und Toluol: HERZ, STANNER, *Ph. Ch.* **128**, 401; zwischen Wasser und Xylol: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 225; zwischen Glycerin und Aceton: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 731. Lösungsvermögen für anorganische Salze: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2082. Dampfdruckdiagramm der Systeme mit Lithiumchlorid, -bromid und -jodid: SIMON, GLAUNER, *Z. anorg. Ch.* **178**, 185, 188, 190. Elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Dimethylamin-Lösungen und von Gemischen aus Dimethylamin und Dimethylamin-hydrochlorid oder Dimethylamincarbamat in Wasser bei 0°: FAURHOLT, *J. Chim. phys.* **22**, 12. Viscosität und Leitfähigkeit von Lösungen von Silberjodid und von Dimethylamin-hydrochlorid in Dimethylamin bei —33,5°: E., *Am. Soc.* **42**, 2469, 2471. Elektrische Leitfähigkeit von Salzen des Dimethylamins s. dort. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus potentiometrischen Messungen): $5,12 \times 10^{-4}$ (HARNED, ROBINSON, *Am. Soc.* **50**, 3174). Dissoziation in Wasser, Wasser + Methanol und Wasser + Alkohol bei 18° und 19°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 354; **118**, 337. Elektromotorische Kraft von Ketten mit Dimethylamin und Alkalichlorid-Lösungen: H., R., *Am. Soc.* **50**, 3172.

Einfluß auf die Autoxydation von Acrolein und Styrol: MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 410. Geschwindigkeit der Zersetzung von Diacetonalkohol in Lösungen von Natriumchlorid und Natriumsulfat in Dimethylamin bei 25°: ÅKERLÖF, *Am. Soc.* **50**, 736. Einfluß auf die Umsetzung von Benzonitril mit Schwefelwasserstoff zu Thiobenzamid: KINDLER, *A.* **431**, 201.

Chemisches Verhalten.

Dimethylamin liefert beim Ozonisieren Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure (STRECKER, THIENEMANN, *B.* **53**, 2111). Bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung erhält man Cyansäure (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 1242); oxydiert man mit Permanganat bei Gegenwart von Silbernitrat und Ammoniumchlorid in ammoniakalischer Lösung, so bildet sich Blausäure (F., HIEULLE, *C. r.* **174**, 41). Geschwindigkeit der Reaktion mit salpetriger Säure unter verschiedenen Bedingungen bei 25°: TAYLOR, PRICE, *Soc.* **1929**, 2052. Bei der Einw. von Dischwefeldichlorid auf Dimethylamin entsteht ein fast farbloses, flüssiges Produkt, das beim Erhitzen mit Natriumsulfid unter Druck Dimethylamin abgibt (FRIEDLÄNDER, SIMON, *B.* **55**, 3973 Anm.). Dimethylamin fällt aus Magnesiumsalz-Lösungen fast quantitativ Magnesiumhydroxyd aus (HEMMING, *Z. anorg. Ch.* **130**, 340). Weitere Fällungsreaktionen mit Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], Nr. 2, S. 173; *C.* **1926** II, 470.

Dimethylamin gibt mit 1.4-Dibrom-butan auch bei Anwendung im Überschuß N.N-Dimethyl-pyrrolidiniumbromid (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3554). Mit 1.4-Dibom-buten-(2) in Äther oder Benzol entsteht bei Verwendung von Dimethylamin im Überschuß in der Hauptsache 1.4-Bis-dimethylamino-buten-(2) (WILLSTÄTTER, v. SCHMAEDEL, *B.* **38** [1905], 1997; WILL., WIRTH, *B.* **46** [1913], 537); beim Erwärmen von Dimethylamin mit 0,5 Mol 1.4-Dibrom-buten-(2) in Benzol auf 100° erhält man N.N-Dimethyl-pyrroliniumbromid und wenig 1.4-Bis-dimethylamino-buten-(2) (v. BR., L.). Bei der Reaktion mit Chlorsulfonsäuremethylester in Benzol unter Kühlung bildet sich Dimethylsulfamidsäure-methylbetain $(CH_3)_3\overset{+}{N} \cdot S\overset{-}{O}_3$ (S. 584) (DELÉPINE, DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **30**, 579; *C.* **1924** I, 415). Bei der Hydrierung eines Gemisches von Aceton und 33%iger wäßriger Dimethylamin-Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin bei Zimmertemperatur unter 3 Atm. Überdruck entsteht N.N-Dimethyl-isopropylamin (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 762). Dimethylamin gibt mit einer verdünnten essigsauren Phthalaldehyd-Lösung zunächst einen rötlichen Niederschlag, dann eine hellrote Färbung (SEEKLES, *R.* **43**, 94). Bei der Einw. von Dimethylamin auf 3-Nitro-benzhydroximsäurechlorid in Alkohol unter Kühlung entstehen 3-Nitro-benzhydroximsäure-dimethylamid und Bis-[3-nitro-phenyl]-furoxan (Syst. Nr. 4496) (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2269). Liefert beim Behandeln mit 4-Nitro-phenylessigsäure und Formaldehyd in Wasser β-Dimethylamino-α-[4-nitro-phenyl]-propionsäure; beim Erwärmen mit 2.4-Dinitro-phenylessigsäure und Formaldehyd in Wasser erhält man 1.3-Bis-dimethylamino-2-[2.4-dinitro-phenyl]-propan (MANNICH, STEIN, *B.* **58**, 2660). Zur Reaktion mit Kohlendioxyd vgl. FAURHOLT, *J. Chim. phys.* **22**, 4. Dimethylamin liefert beim Erhitzen mit Jodcyan in Äther im Rohr N.N.N'.N'-Tetramethyl-guanidin (SCHENCK, v. GRAEVENITZ, *H.* **141**, 141). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Dicyandiamid auf 180° erhält man N.N-Dimethyl-guanidin; läßt man die Reak-

tionstempeartur nicht über 120° steigen, so entsteht daneben auch 1.1-Dimethyl-biguanid (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1792; vgl. SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1400). Beim Erwärmen von Dimethylamin-hydrochlorid mit Brenztraubensäure und Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad erhält man das Hydrochlorid des α-Oxo-β-[dimethylamino-methyl]-butyrolactons (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1111). Kondensation des Hydrochlorids mit α-Äthyl-acetessigsäure und Formaldehyd in schwach saurer Lösung führt zu 1-Dimethylamino-2-äthylbutanon-(3) (M., B., *B.* **57**, 1113). Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit Lävulinsäure und Paraformaldehyd bei 110° entsteht ε-Dimethylamino-γ-oxo-n-capronsäure-hydrochlorid (M., B., *B.* **57**, 1114). Dimethylamin setzt sich mit 2-Methyl-4.6-di-p-tolyl-pyryliumperchlorat in gekühltem Äther unter Bildung von 5-Dimethylamino-1.3-di-p-tolyl-benzol um (DIELS, ALDER, *B.* **60**, 721). Über Amidierung von Baumwolle durch Dimethylamin vgl. KARRER, WEHRLI, *Helv.* **9**, 595.

Physiologisches Verhalten; Analytisches.

Über das physiologische und toxische Verhalten des Dimethylamins vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I, 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1044; vgl. ferner KÜNNEMANN, *Dtsch. tierärztl. Wschr.* **36**, Festschrift, S. 80; *C.* **1928** II, 791; YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 693.

Farbreaktionen des Hydrochlorids mit Uranylnitrat, Kupfersulfat, Jod-Kaliumjodid-Lösung und Neßlers Reagens: SNOW, STONE, *Soc.* **123**, 1511. Trennung des Dimethylamins von Methylamin und Trimethylamin s. bei Trimethylamin (S. 555).

Salze des Dimethylamins.

$C_2H_7N + HCl$. Einfluß auf die Koagulation eines Arsen(III)-sulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 311. Elektrolytische Wasserüberführung in verd. Lösungen: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* **126**, 163. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **1915**, 518; *C.* **1925** I, 1674. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0°: FAURHOLT, *J. Chim. phys.* **22**, 12; bei 25°: BREDIG, *Ph. Ch.* **13** [1894], 208; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 285; in flüssigem Schwefelwasserstoff: QUAM, WILKINSON, *Am. Soc.* **47**, 993. Elektrische Leitfähigkeit eines Gemisches von Dimethylamin und Dimethylamin-hydrochlorid in Wasser bei 0°: F. — $C_2H_7N + HClO_2$. Zersetzlich (LEVI, *G.* **52** I, 209; *R. A. L.* [5] **31** I, 55). — Nitrat. Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2132. — $[(CH_3)_2NH_2]ICl_4$. Orangegelbe Prismen (aus konz. Salzsäure). F: 82° (Zers.) (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 187). Leicht löslich in warmer konzentrierter Salzsäure. — Auf tensimetrischem Wege wiesen SIMON, GLAUNER (*Z. anorg. Ch.* **178**, 185, 188, 190) die Existenz von Verbindungen aus 1 Mol Lithiumchlorid und 1, 2 und 3 Mol Dimethylamin, aus 1 Mol Lithiumbromid und 1, 2, 3, 4 und 5 Mol Dimethylamin und aus $^1/_2$ Mol Lithiumjodid und $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2, 3 und 5 Mol Dimethylamin nach. Bildungswärmen dieser Verbindungen: HÜTTIG, *M.* **53/54**, 302. — Über Silber enthaltende Komplexverbindungen des Dimethylamins vgl. JOB, *A. ch.* [10] **9**, 176; PAWELKA, *Z. El. Ch.* **30**, 182. — Chloroaurat. Gelbe Prismen. Wird bei ca. 170° dunkler und schmilzt bei ca. 200—202° unter Rotfärbung (KELLER, BERNHARD, *Ar.* **1925**, 411). Leicht löslich in Wasser. — $[(CH_3)_2NH_2]Hg_2Br_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172° (HANN, *Am. Soc.* **45**, 1763). Löslich in organischen Lösungsmitteln. — $[(CH_3)_2NH_2]HgI_3$. Gelbe, monokline, domatische Krystalle. F: 122° (JAMIESON, WHERRY, *Am. Soc.* **42**, 137). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und Chloroform. — $Al_2[(CH_3)_2N]_3I_3 + (C_2H_5)_2O$. Mikrokrystalliner Niederschlag. Schwer löslich in Äther und Benzol (LEONE, *R. A. L.* [6] **1**, 232; *G.* **55**, 309). Wird durch Wasser zersetzt. — $[(CH_3)_2NH_2]_2SnCl_6$. Nadeln oder Tafeln (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 170). — $[(CH_3)_2NH_2]_2SnBr_6$. Rhombisch bipyramidal (pseudotetragonal). D: 2,707 (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 254). — $[(CH_3)_2NH_2]SbCl_6$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und in Salzsäure (GU., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 158). Wird durch Wasser zersetzt. — $[(CH_3)_2NH_2]_4BiCl_7$. Krystalle. F: 208° (REMY, PELLENS, *B.* **61**, 866). — $[(CH_3)_2NH_2]_3BiCl_6$. Prismen. Löslich in Salzsäure (GU., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 147). Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $[(CH_3)_2NH_2]_2BiCl_5$. Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 228° (RE., P., *B.* **61**, 866).

$[(CH_3)_2NH_2]_2SeBr_6$. Rhombisch-pseudotetragonal. D^{17}: 2,601 (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 254). — $[(CH_3)_2NH_2]_2TeBr_6$. Rhombisch. D^{17}: 2,680 (M.). — $[(CH_3)_2NH_2]_2SO_4 + [CrCl(H_2O)_5]SO_4$. Grüne, etwas hygroskopische Nadeln (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **110**, 162). — $C_2H_7N + 2H_2MoO_4$. Krystalle. Leicht löslich in Anilin, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (KRAUSE, KRAUSKOPF, *Am. Soc.* **47**, 1691). — $[(CH_3)_2NH_2]_3W_2Cl_9$. Dunkelgrüne Krystalle. 100 cm³ der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten ca. 8,25 g (COLLENBERG, SANDVED, *Z. anorg. Ch.* **130**, 15).

$[(CH_3)_2NH_2]_4FeCl_7$. Dunkelrote Tafeln. F: ca. 48° (REMY, *B.* **58**, 1569; RE., ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 145). — $[(CH_3)_2NH_2]_2FeCl_5$. Gelblichgrüne hygroskopische Nadeln (aus verd.

Salzsäure). F: 98° (RE.; RE., Ro.). Löslich in Alkohol (RE., Ro.). — $[(CH_3)_2NH_2]FeCl_4$. Grünes hygroskopisches Krystallpulver. Schmilzt unscharf bei 97—104° bzw. bei etwa 90° (RE.; RE., Ro.). — $[Ni(CH_3)_2NH(CN)_2]$. Violettblau (HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 211). Dampfdruck zwischen 20° und 80°: H., *Z. anorg. Ch.* **178**, 205. — $[(CH_3)_2NH_2]_2RuBr_5$. Schwarze Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Wird durch Wasser und durch verd. Alkohol schnell zersetzt (GUTBIER, KRAUSS, *B.* **54**, 2836). — $[(CH_3)_2NH_2]_3RhCl_6$. Rote Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (GU., *Z. anorg. Ch.* **129**, 73). — $[(CH_3)_2NH_2]_2PtCl_6$. F: 207° (Zers.) (WILLSTÄTTER, *B.* **29** [1896], 402), 208° (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3553), 212° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29** [1896], 493; *G.* **26** II, 164). — Carbamat. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0°: FAURHOLT, *J. Chim. phys.* **22**, 12. Leitfähigkeit eines Gemisches aus Dimethylamin und Dimethylamin-carbamat in Wasser bei 0°: F. — Pikrat $C_2H_7N + C_6H_3O_7N_3$. F: 165—166° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 466), 160—161° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 502). [BAUMANN]

Trimethylamin $C_3H_9N = (CH_3)_3N$ (H 43; E I 322).

Vorkommen und Bildung.

V. Im Preßsaft von Medicago sativa (Alfalfa) (VICKERY, *J. biol. Chem.* **65**, 88). In geringer Menge in Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris) (CIAMICIAN, RAVENNA, *R. A. L.* [5] **29** I, 417; *G.* **51** I, 208). In der Baumwollpflanze (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* **47**, 1759, 1770; **48**, 2722). In geringer Menge in Mentha aquatica L. (GORDON, *Am. J. Pharm.* **100**, 523; *C.* **1928** II, 2196). In den Quallen Rhizostoma Cuvieri (HAUROWITZ, *H.* **122**, 147) und Velella spirans (H., WAELSCH, *H.* **161**, 303). Im Menstruationsblut (KLAUS, *Bio. Z.* **185**, 6). Im Saturationsabdampf der Rübenzuckerfabriken (DĚDEK, *Z. Zuckerind. Čsl.* **52**, 33; *C.* **1928** I, 422).

B. In sehr geringer Menge bei der Einw. von Ammoniak auf Methanol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 303°, neben Methylamin und Dimethylamin (TURNER, HOWALD, *Am. Soc.* **42**, 2664). In sehr geringer Menge beim Leiten von Methanoldampf und Ammoniak über Silicagel bei 420—480° (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1075). Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Ammonium, neben Methylamin und Dimethylamin (DENHAM, KNAPP, *Soc.* **117**, 243). Das äthylschwefelsaure Salz entsteht beim Kochen von Dimethylsulfamidsäure-methylbetain (S. 584) mit Alkohol (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1049). Durch Reduktion von Hexamethylentetramin mit Kupfer und Salzsäure (HUTIN, *Monit. scient.* [5] **9** II, 195; *C.* **1920** II, 494). Beim Erwärmen von Hexamethylentetramin mit Ameisensäure, neben wenig Methylamin (SOMMELET, FERRAND, *Bl.* [4] **25**, 457). Bei der trocknen Destillation von Tabak (GABEL, KIPRIANOW, *C.* **1929** II, 2273) und von japanischem Insektenpulver (aus Chrysanthemum cinerariifolia Bocc.) (YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 221; *C.* **1926** I, 694).

Physikalische Eigenschaften.

E: —124,0° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266). Kp: —3° (WÖHLISCH, *Bio. Z.* **153**, 128). $D^{-33,5}$: 0,702 (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2476). Viscosität bei —33,5°: 0,003208 g/cmsec (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2475). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Verbrennungswärme von flüssigem Trimethylamin bei konstantem Volumen: 577,6 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 418). Zum Dipolmoment $\mu \times 10^{18}$: 0,86 vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. Elektrische Leitfähigkeit bei —33,5°: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2473.

Verteilung von Trimethylamin (bei 25°) zwischen Wasser einerseits und Xylol, Chloroform und Äther andererseits: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 227, 231, 627; zwischen Wasser einerseits und Benzol, Toluol, m-Xylol und Äthylbenzol andererseits: HERZ, STANNER, *Ph. Ch.* **128**, 400; zwischen wäßr. Salzlösungen und Benzol: H., ST., *Ph. Ch.* **128**, 402. Lösungsvermögen für anorganische Salze: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2082. Dampfdruckdiagramme der Systeme mit Lithiumchlorid, -bromid und -jodid: SIMON, GLAUNER, *Z. anorg. Ch.* **178**, 186, 188, 190. Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit von Phenol, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **50**, 294; von Oxalsäure, Malonsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Phthalsäure in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 760. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,27 \times 10^{-5}$ (potentiometrisch bestimmt) (HARNED, ROBINSON, *Am. Soc.* **50**, 3174). Zur elektrolytischen Dissoziationskonstante vgl. a. MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 354; **118**, 337. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Luft und wäßr. Trimethylamin-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 196. Elektromotorische Kraft von Ketten mit Trimethylamin und Alkalichlorid-Lösungen bei 25°: HARNED, ROBINSON, *Am. Soc.* **50**, 3172. Wasserstoffionenkonzentration eines Gemisches gleicher Mengen Base und ihres Hydrochlorids in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 19°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 354; **118**, 337.

Geschwindigkeit der Zersetzung von Diacetonalkohol in Lösungen von Trimethylamin in Natriumchlorid- und Natriumsulfat-Lösungen bei 25°: ÅKERLÖF, *Am. Soc.* **50**, 736.

Chemisches Verhalten.

Flüssiges, mit Äther-Kohlendioxyd-Mischung gekühltes Trimethylamin explodiert beim Einleiten von Ozon (STRECKER, THIENEMANN, *B.* **53**, 2112). Beim Leiten eines Ozon enthaltenden Sauerstoff-Stromes in eine Mischung von Trimethylamin und Chloroform unter Kühlung mit Kohlendioxyd und Äther entsteht ein Gemisch von Trimethylaminoxyd und Trimethylaminoxyd-hydrochlorid (ST., TH.; ST., BALTES, *B.* **54**, 2693, 2701); analog verläuft die Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff (ST., B.). Läßt man die Reaktion in Wasser stattfinden, so bildet sich neben Trimethylaminoxyd Formaldehyd (ST., B.). Beim Ozonisieren in Hexan unter Kühlung erhält man Formaldehyd und eine farblose Masse, die bei Zimmertemperatur zu einem gelben Öl schmilzt, das leicht Formaldehyd, Stickstoff und Wasserstoff abspaltet und wenig Trimethylaminoxyd hinterläßt (ST., B.). Löst man dieses gelbe Öl sofort in verd. Salzsäure und dampft ein, so entsteht neben beträchtlichen Mengen Formaldehyd Dimethylamin (ST., B.). Das gelbe Öl gibt bei der Destillation nach der anfänglichen Zersetzung Formaldehyd, Kohlendioxyd und Methylamin (ST., B.). Bei der Einw. von Natriumnitrit in siedender konzentrierter Salzsäure auf Trimethylamin entsteht Dimethylnitrosamin (E. MERCK, D.R.P. 400313; *C.* **1925** I, 293; *Frdl.* **14**, 348). Über die Einw. von Silbernitrat vgl. PAWELKA, *Z. El. Ch.* **30**, 183. Verhalten von Trimethylamin gegen Metallsalze: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, S. 173; *C.* **1926** II, 470. Trimethylamin wird aus neutraler Lösung durch Permutit aufgenommen (WHITEHORN, *J. biol. Chem.* **56**, 754).

Über die Geschwindigkeit der Reaktion mit Butylbromid, Allylbromid und 1-Brom-buten-(2) in Benzol vgl. v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 542. Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid und 2-Nitro-benzylchlorid in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 30°: MCCOMBIE, SCARBOROUGH, SMITH, *Soc.* **1927**, 808; mit 3-Nitro-benzylchlorid in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 30°: McC., SC., SM.; bei 25° und 35°: NORRISH, SM., *Soc.* **1928**, 132; mit 4-Nitro-benzylchlorid in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Gemischen bei 30°: DEXTER, McC., SC., *Soc.* **123**, 1231, 1238; McC., ROBERTS, SC., *Soc.* **127**, 754, 759; bei 25° und 35°: NORRISH, SMITH, *Soc.* **1928**, 132. Liefert mit Chlormethylacetat in Alkohol Trimethyl-acetoxymethyl-ammoniumchlorid (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2991). Gibt mit Bromessigsäure-methylester in Toluol bei —10° Dimethylaminoessigsäure-methylester-brommethylat (REN., HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2701). Reagiert analog auch mit einigen anderen α-Halogen-fettsäureestern; bei der Einw. auf β-Halogen-fettsäureester erfolgt Abspaltung von Halogenwasserstoff (REN., H.). Liefert mit Benzolsulfochlorid in absol. Äther bei 0° Tetramethylammoniumchlorid und Benzolsulfonsäure-dimethylamid (JONES, WHALEN, *Am. Soc.* **47**, 1347). Eine 10%ige wäßrige Trimethylamin-Lösung liefert beim Schütteln mit Anhydropyridinschwefelsäure (H **20**, 190) Dimethylsulfamidsäure-methylbetain (S. 584) (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1981).

Amidierung von Baumwolle durch Trimethylamin: KARRER, WEHRLI, *Helv.* **9**, 595. Einw. von Trimethylamin auf Eichenholz: TINKLER, *Biochem. J.* **15**, 482.

Biochemisches und physiologisches Verhalten; Verwendung.

Bei Eingabe in den Magen von Kaninchen werden im Harn sehr geringe Mengen Dimethylamin neben wenig unverändertem Trimethylamin ausgeschieden; die Hauptmenge des Stickstoffs erscheint in Form von Harnstoff (LANGLEY, *J. biol. Chem.* **84**, 566).

Über das physiologische Verhalten vgl. P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 527; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1046. Einfluß von Trimethylamin und Trimethylamin-hydrochlorid auf die Aktivität der Pankreasamylase: DESGREZ, MOOG, *C. r.* **172**, 552. Giftwirkung auf Haustiere: KÜNNEMANN, *Dtsch. tierärztl. Wschr.* **36**, Sonder-Nr., S. 80; *C.* **1928** II, 791. Insekticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 694.

Analytisches.

Reinheitsprüfung: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 448. Farbreaktionen des Hydrochlorids mit Uranylnitrat, Kupfersulfat, Jod-Kaliumjodid und Neßlers Reagens: SNOW, STONE, *Soc.* **123**, 1511. Trimethylamin gibt mit einer verd. Phthalaldehyd-Lösung in schwacher Essigsäure eine grünlichblaue Färbung (SEEKLES, *R.* **43**, 94).

Mikrochemischer Nachweis als Perchlorat: CORDIER, *M.* **43**, 528; als Ferrocyanid und Chloroplatinat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 183, 188.

Nachweis von Trimethylamin neben Ammoniak, Mono- und Dialkylaminen mit Kaliumquecksilberjodid als $[(CH_3)_3NH]HgI_3$ (S. 555): WOODWARD, ALSBERG, *J. biol. Chem.* **46**, 4.

Nachweis kleiner Mengen Dimethylamin in Trimethylamin als N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamid: SPÄTH, MOSETTIG, *A.* **433**, 151. Zur Trennung von Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Ammoniak behandelt man das Gemisch mit Ameisensäure oder höheren Fettsäuren oder deren Estern und trennt die entstandenen Säureamide und das unveränderte Trimethylamin durch Destillation (I. G. Farbenind., D.R.P. 454459; *C.* **1928** I, 2540; *Frdl.* **16**, 308). Zur Trennung von Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Ammoniak nach BERTHEAUME (*C. r.* **150**, 1251; E I 323) vgl. a. FRANZEN, SCHNEIDER, *Bio. Z.* **116**, 195. Zum Nachweis von Methylamin und Dimethylamin neben Ammoniak behandelt man mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad und weist die entstandene Ameisensäure durch Reduktion von Quecksilber(II)-bromid in Kaliumbromid-Lösung zu Quecksilber(I)-bromid nach (WOODWARD, ALSBERG, *J. biol. Chem.* **46**, 3).

Salze des Trimethylamins.

$C_3H_9N + HCl$. F: 271—272° (WINTERSTEIN, GUYER, *H.* **128**, 188), 280° (Zers.) (TITLEY, *Soc.* **1926**, 518), 280—282° (HIERS, ADAMS, *B.* **59**, 170). Einfluß auf die Koagulation eines Arsen(III)-sulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 311. Elektrolytische Wasserüberführung in 1 n- und 0,001 n-Lösung: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* **126**, 163. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Luft und wäßrigen, schwach salzsauren Trimethylaminhydrochlorid-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 197. — $[(CH_3)_3NH]ICl_4$. *B.* Aus Trimethylamin, Chlor und Jod in konz. Salzsäure (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 184, 187). Gelbe Tafeln (aus Salzsäure). F: 182° (Zers.). Löslich in Wasser mit geringer Zersetzung. Schwer löslich in Salzsäure. Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Chlor, Jod und Jodmonochlorid ab. — $C_3H_9N + HClO_2$. Unbeständig (LEVI, *G.* **52** I, 209; *R. A. L.* [5] **31** I, 55).

Verbindung von Trimethylamin mit Schwefeltrioxyd, „Trimethylsulfamidsäure" $C_3H_9O_3NS = (CH_3)_3\overset{+}{N}\cdot SO_2\cdot\ddot{O}$ s. S. 584.

Durch tensimetrische Messungen wiesen SIMON, GLAUNER (*Z. anorg. Ch.* **178**, 186, 188, 190) die Existenz der Verbindungen $2C_3H_9N + LiCl$, $C_3H_9N + LiCl$, $2C_3H_9N + LiBr$, $C_3H_9N + LiBr$, $2C_3N_9N + LiI$, $3C_3H_9N + 2LiI$, $C_3H_9N + LiI(?)$ und $C_3H_9N + 2LiI(?)$ nach. Bildungswärme dieser Verbindungen: HÜTTIG, *M.* **53/54**, 302. — $[(CH_3)_3NH]AuCl_4$. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 235°, bei schnellem Erhitzen bei ca. 250° unter Zersetzung (KELLER, BERNHARD, *Ar.* **1925**, 411). Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, unlöslich in Äther. — Zinkchlorid-Doppelsalz. F: 241—242° (M. POLONOVSKI, M. POLONOVSKI, *Bl.* [4] **35**, 1518). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $[(CH_3)_3NH]HgBr_3$. Krystalle. F: 100—102° (HANN, *Am. Soc.* **45**, 1764). Färbt sich beim Aufbewahren rot. Leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als das entsprechende Chlorid und Jodid. — $[(CH_3)_3NH]HgI_3$. Gelbe Prismen (aus Methanol, Alkohol oder Aceton + Chloroform). Rhombisch (JAMIESON, WHERRY, *Am. Soc.* **42**, 138, 142). F: 136° (WOODWARD, ALSBERG, *J. biol. Chem.* **46**, 5; J., WH.). Leicht löslich in Aceton (J., WH.). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser (Woo., A.).

$[(CH_3)_3NH]_2SnBr_6$. Blaßgelbe Oktaeder. D: 2,383 (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 262). — $C_3H_9N + HSbCl_6$. Rhombische hygroskopische Prismen. Verwittert an der Luft ziemlich schnell (GUTBIER, HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 158). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Salzsäure. Die wäßr. Lösung ist unbeständig. — $[(CH_3)_3NH]_3BiCl_6$. Monokline Nadeln. An der Luft unbeständig (G., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 147). F: ca. 272° (REMY, PELLENS, *B.* **61**, 867). Wird durch Wasser zersetzt (G., M.). Löst sich in Salzsäure schwerer als das entsprechende Dimethylaminsalz (G., M.). — $[(CH_3)_3NH]_3Bi_2Cl_9$. Mikrokrystalliner Niederschlag. Beginnt bei 260° zu erweichen und schmilzt unscharf bei 284° (REMY, PELLENS). Ziemlich schwer löslich.

$[(CH_3)_3NH]_2SeBr_6$. Wird beim Verdunsten der Lösungen je nach den Bedingungen in rhombisch bipyramidalen Tafeln (D^{18}: 2,757) oder in regulären Oktaedern (D^{18}: 2,292) erhalten (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 261).

$[(CH_3)_3NH][MoOCl_4 + H_2O]$. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Wasser: JAMES, WARDLAW, *Soc.* **1927**, 2151. *B.* Durch Kochen von Trimethylamin-hydrochlorid mit einer elektrolytisch zur 5-wertigen Stufe reduzierten Molybdänoxyd-Lösung unter vermindertem Druck und nachfolgendes Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung (J., W.). Grüne Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 0°: J., W. Gibt bei der Einw. von alkoh. Salzsäure das nachfolgende Salz. — $[(CH_3)_3NH]_2[MoOCl_5] + H_2O$ (vgl. H 49). *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf das vorangehende Salz (J., W., *Soc.* **1927**, 2149; **1928**, 2737). Gelblichgrüne Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Löslich in Wasser und Alkohol (J., W., *Soc.* **1927**, 2149). Geht an feuchter Luft zunächst in eine kupferrote Substanz, dann in Molybdänblau über (J., W., *Soc.* **1927**, 2149). Zeigt in wäßr. Lösung eine rotbraune Färbung, die beim Verdünnen über Orange in Hellgelb übergeht (J., W., *Soc.* **1927**, 2149). Gibt beim Behandeln mit Ammoniumrhodanid in warmem Wasser die Verbindung $[(CH_3)_3NH]_4[Mo_2O_3(SCN)_8]$ (S. 556) (J., W., *Soc.* **1928**, 2733). — $[(CH_3)_3NH]_2[MoO(SCN)_5]$.

B. Beim Behandeln der Verbindung $[(CH_3)_3NH]_4[Mo_2O_3(SCN)_8]$ (s. u.) mit siedender Rhodanwasserstoffsäure (J., W., *Soc.* **1928**, 2736). Grünlichschwarze Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: J., W., *Soc.* **1928**, 2738. — $[(CH_3)_3NH]_4[Mo_2O_3(SCN)_8]$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniumrhodanid auf die Verbindung $[(CH_3)_3NH]_2[MoOCl_5] + HO_2$ (S. 555) in warmem Wasser (J., W., *Soc.* **1928**, 2733). Grünglänzende Krystalle. Gibt auf unglasiertem Porzellan einen bläulichroten Strich. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser unter Hydrolyse. Die konz. Lösungen zeigen purpurrote Färbung, die beim Verdünnen über Orange in Hellgelb übergeht. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: J., W., *Soc.* **1928**, 2738. Liefert beim Behandeln mit Thalliumnitrat die Verbindung $Tl_2[MoO_2(SCN)_3 + H_2O]$ (S. 118). Gibt beim Kochen mit Rhodanwasserstoffsäure die Verbindung $[(CH_3)_3NH]_2[MoO(SCN)_5]$ (s. o.). — $[(CH_3)_3NH]_2W_4O_{13} + H_2O$. Nadeln und Plättchen (EKELEY, *Am. Soc.* **31** [1909], 665). — $[(CH_3)_3NH]_3W_2Cl_9$. Dunkelgrünes Krystallpulver (COLLENBERG, SANDVED, *Z. anorg. Ch.* **130**, 15).

$[(CH_3)_3NH]FeCl_4$. Hellgrünes Krystallpulver. Erweicht bei 145° und schmilzt unscharf bei 154° (REMY, ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 146; REMY, *B.* **58**, 1569). — $[(CH_3)_3NH]_2FeCl_5$. Hellgrüne Blättchen oder Nadeln. F: 143,5° (REMY, ROTHE; REMY). — $2\,C_3H_9N + H_4Fe(CN)_6 + 2\,H_2O$. Hellgrüne Krystalle, die beim Erhitzen gelb werden. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (CUMMING, *Soc.* **121**, 1297). Gibt beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Trimethylamin und Entwicklung von Blausäure einen grünen Niederschlag. — $[Ni(CH_3)_3N(CN)_2]$. Dampfdruck zwischen 20° und 70°: HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 205, 211.

$[(CH_3)_3NH]_2RuBr_6$ (H 49). Schwarze Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen (GUTBIER, KRAUSS, *B.* **54**, 2836). — $[(CH_3)_3NH]_2RuO_4$. Schwarzer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Schwefelsäure und Salpetersäure, leicht in Salzsäure (KRAUSS, *Z. anorg. Ch.* **132**, 313). — $[(CH_3)NH]_3RhCl_6$ (H 324; E I 49). Braunrote Prismen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (G., *Z. anorg. Ch.* **129**, 74). — $2\,C_3H_9N + H_2PtCl_6$ (H 49; E I 324). F: 253° (BARGER, SILBERSCHMIDT, *Soc.* **1928**, 2922).

Trimethylaminoxyd $C_3H_9ON = (CH_3)_3NO$ (H 49; E I 324). Das von SUZUKI (*C.* **1913** I, 1042) im wäßr. Extrakt des Fleisches von Tai und Krabben gefundene „Kanirin" ist nach HOPPE-SEYLER (*H.* **175**, 300) wahrscheinlich mit Trimethylaminoxyd identisch.

Literatur: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 67. — *V.* Im Muskel und Rogen von frischen Heringen (Clupea harengus) (POLLER, LINNEWEH, *B.* **59**, 1363). Im Muskel des Schellfischs (Gadus aeglefinus), Kabeljaus (Gadus morrhua), Rotbarschs (Mullus barbatus), der Rotzunge (Pleuronectes cynoglossus) und des Seeaals (Conger vulgaris); kommt aber nicht in Süßwasserfischen vor (HOPPE-SEYLER, SCHMIDT, *Z. Biol.* **87**, 60; *C.* **1928** II, 1782). Im Harn von Lophius piscatorius (GROLLMAN, *J. biol. Chem.* **81**, 272). — *B.* Bei der Methylierung von Hydroxylamin mit Dimethylsulfat (P., L.). Durch Leiten eines Ozon enthaltenden Sauerstoffstromes in eine Mischung von Trimethylamin und Chloroform unter Kühlung mit Kohlendioxyd und Äther (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2701; STR., THIENEMANN, *B.* **53**, 2112). — Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, aus Alkohol + Äther in Blättchen mit $2\,H_2O$, die beim Aufbewahren über H_2SO_4 im Vakuum oder bei der Sublimation im Vakuum wasserfrei werden (STR., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther, Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (STR., B.). Elektrische Leitfähigkeit des Dihydrats und einer Mischung von Dihydrat und Hydrobromid in Wasser bei 0°: NOYES, *Am. Soc.* **47**, 3026. Elektrolytische Dissoziationskonstante des Hydrats: ca. 4×10^{-10} (colorimetrisch bestimmt durch Hydrolyse des Hydrochlorids, Hydrobromids und Hydrojodids in Wasser bei 20°) (STEWART, MAESER, *Am. Soc.* **46**, 2585, 2590). — Verhalten des Hydrats und der Salze bei der Elektrolyse: N., HIBBEN, *Am. Soc.* **45**, 358. Gibt beim Behandeln mit Schwefeldioxyd Dimethylsulfamidsäure-methylbetain (S. 584) (DELÉPINE, DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **30**, 579; *C.* **1924** I, 415). — Über Trimethylaminoxyd als biologischen Wasserstoffacceptor vgl. ACKERMANN, POLLER, LINNEWEH, *B.* **59**, 2750. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1050.

$C_3H_9ON + HCl$. Zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 204° und 226° (POLLER, LINNEWEH, *B.* **59**, 1364). Schwer löslich in heißem Essigester (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2694). — Hydrobromid. F: 215° (STR., B., *B.* **54**, 2702). — $C_3H_9ON + HAuCl_4$. Hygroskopische Krystalle (aus Salzsäure). F: 255—257° (P., L.; HOPPE-SEYLER, SCHMIDT, *Z. Biol.* **87**, 64; *C.* **1928** II, 1783), 260—262° (in geschlossener Kapillare) (H.-S., SCH.). — $2\,C_3H_9ON + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus Wasser). F: 227° (STR., B.). — Pikrat $C_3H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 198—200° (H.-S., SCH.), 200° (STR., B.).

Methoxy-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(O\cdot CH_3)\cdot OH$ s. Syst. Nr. 381.

Äthoxy-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(O\cdot C_2H_5)\cdot OH$ s. Syst. Nr. 381.

Tetramethylammoniumhydroxyd $C_4H_{13}ON = (CH_3)_4N\cdot OH$ (H 50; E I 325). *V.* Findet sich in der Seeanemone Aktinia equina (ACKERMANN, HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* **79**, 117; *C.* **1923** III, 1283). — *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Trimethylamin in absol. Äther bei 0° (JONES, WHALEN, *Am. Soc.* **47**, 1347). Das Jodid erhält man neben anderen Produkten beim Behandeln von Mononatriumcyanamid $NaCHN_2 + 2H_2O$ mit Methyljodid und absol. Methanol, zuletzt auf dem Wasserbad (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1466). Das Jodid entsteht ferner neben anderen Produkten beim Erwärmen von 1-Dimethylamino-1.1-diphenyl-äthan mit Methyljodid in Methanol (SOMMELET, *C. r.* **183**, 304). Das Rhodanid bildet sich beim Aufbewahren von Methylrhodanid mit Trimethylamin sowie beim Erwärmen von Methylsenföl mit Trimethylamin im Rohr auf 100—110° (LECHER, *A.* **445**, 81).

Ionenbeweglichkeit in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei 25°: WALDEN, ULICH, *Ph. Ch.* **114**, 314; U., *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924/26], 600; *Trans. Faraday Soc.* **23**, 390; *C.* **1927** II, 2044; U., BIRR, *Z. ang. Ch.* **41**, 445. Polarogramm von Tetramethylammoniumhydroxyd: PODROUŽEK, *R.* **44**, 591. Elektromotorische Kraft von Ketten mit Tetramethylammoniumhydroxyd und Alkalichloriden bei 25°: HARNED, ROBINSON, *Am. Soc.* **50**, 3172. Geschwindigkeit der Zersetzung von Diacetonalkohol in Lösungen von Natriumchlorid in Tetramethylammoniumhydroxyd bei 25°: ÅKERLÖF, *Am. Soc.* **50**, 736.

Das Fluorid gibt bei der thermischen Zersetzung bei 0,5—1 mm Trimethylamin, Methan und Methylfluorid (NÚÑEZ, *An. Soc. españ.* **20**, 539; *C.* **1924** I, 893; vgl. H 51). Zum Verhalten von Tetramethylammoniumhydroxyd und seinen Salzen bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak vgl. SCHLUBACH, *B.* **53**, 1693. Etwa 1,7—2 Mol Wasser enthaltendes Tetramethylammoniumhydroxyd liefert beim Behandeln mit Ozon bei 20—25° Ameisensäure, Kohlendioxyd und eine nicht rein erhaltene rote, beständige Sauerstoffverbindung, die bei 60° erweicht und bei ca. 75° unter Aufschäumen in Tetramethylammoniumhydroxyd und Sauerstoff zerfällt (TRAUBE, KUHBIER, *B.* **62**, 809; TR., BURMEISTER, BLASER, *B.* **60**, 442; vgl. MANCHOT, *B.* **63** [1930], 1225). Die rote Sauerstoffverbindung zerfließt an feuchter Luft allmählich unter Verlust ihrer Farbe und des angelagerten Sauerstoffes; sie zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol momentan (TR., K.). Die verdünnte wäßrige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd gibt beim Durchleiten von Ozon Ameisensäure, Kohlensäure und wenig Trimethylamin (TR., K.). Beim Eindunsten der wäßr. Lösung mit überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd im Exsiccator über Schwefelsäure bei 1—2 mm entsteht ein gelbliches Gemisch aus der Base und ihrem Tetroxyd $[O_2, 2(CH_3)_4N]O_2$; das Gemisch löst sich in Wasser oder verd. Säuren unter Bildung äquivalenter Mengen Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd (TR., BUR., BL.). Verhalten von Tetramethylammoniumhydroxyd gegen Metallsalze: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, S. 176; *C.* **1926** II, 470. Geschwindigkeit der Reaktionen verschieden konzentrierter Lösungen in 95%igem Alkohol mit Chlorderivaten des Methans und Äthans bei verschiedenen Temperaturen: PETRENKO-KRITSCHENKO, OPOTZKI, *B.* **59**, 2132; Ж. **59**, 305.

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1050, 1054; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 63, 71; vgl. a. KÜLZ, ACHENBACH, *Ar. Pth.* **100**, 61; *C.* **1924** I, 572. Verhalten im Stoffwechsel des Warmblüters: REINWEIN, *Ar. Pth.* **100**, 254; *C.* **1924** I, 2176. Insekticide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 372 T; *C.* **1927** II, 1884.

Mikrochemischer Nachweis als Chloroplatinat oder Ferrocyanid: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 189; als Perchlorat: CORDIER, *M.* **43**, 528.

Salze des Tetramethylammoniumhydroxyds.

Fluorid $C_4H_{12}N\cdot F + H_2O$. Sehr hygroskopisch (GONZÁLEZ, NÚÑEZ, *An. Soc. españ.* **20**, 540; *C.* **1924** I, 893). Thermische Zersetzung s. o. — Chlorid $C_4H_{12}N\cdot Cl$. Röntgenogramm: VEGARD, SOLLESNES, *Phil. Mag.* [7] **4**, 986; *C.* **1928** I, 469; WYCKOFF, *Z. Kr.* **67**, 98. F: ca. 420 ± 10° (in zugeschmolzenen Quarzröhrchen) (RASSOW, *Z. anorg. Ch.* **114**, 131). Verflüchtigt sich oberhalb 300° (JONES, WHALEN, *Am. Soc.* **47**, 1348; WALDEN, ULICH, LAUN *Ph. Ch.* **114**, 293), oberhalb 360° (ACKERMANN, HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* **79**, 118; *C.* **1923** III, 1283); vgl. dazu die genaueren Messungen von SMITH, CALVERT (*Am. Soc.* **36** [1914], 1374), denen zufolge die Zersetzungsspannung bereits gegen 230° 1 Atm. erreicht. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (A., H., R.), unlöslich in Chloroform (J., WH.). Einfluß auf

die Koagulation eines Arsen(III)-sulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 311. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol und Alkohol bei 0°, 25° und 56°: W., U., L.; in absol. Isobutylalkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **124**, 24. Einfluß von Epichlorhydrin auf die Beweglichkeit der Ionen: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 265; *C.* **1928** II, 2430. Elektrolytische Wasserüberführung in 1n- und 0,001n-Lösung: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* **126**, 163. Potentialdifferenzen an der Grenze zwischen Luft und wäßr. Tetramethylammoniumchlorid-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 197. — $C_4H_{12}N\cdot Cl + 4I$. Blaugrüne, metallisch glänzende, undurchsichtige Tafeln (aus Alkohol). F: 110° (CHATTAWAY, HOYLE, *Soc.* **123**, 658). Schwer löslich in Alkohol. — $C_4H_{12}N\cdot Cl + ICl_3$(?). Diese Verbindung ist nach RAE (*Am. Soc.* **45**, 1725) wahrscheinlich ein Gemisch des Di- und Tetrachlor-jodids.

Bromid $C_4H_{12}N\cdot Br$. Röntgenogramm: VEGARD, SOLLESNES, *Phil. Mag.* [7] **4**, 988; *C.* **1928** I, 469; WYCKOFF, *Z. Kr.* **67**, 98. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: BENCOWITZ, RENSHAW, *Am. Soc.* **48**, 2150. Einfluß von Epichlorhydrin auf die Beweglichkeit der Ionen: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 265; *C.* **1928** II, 2430. Absorbiert Bromdampf unter Bildung eines Tribromids und weiterer Bromadditionsprodukte (s. u.) (CHATTAWAY, HOYLE, *Soc.* **123**, 656). — $C_4H_{12}N\cdot Br + Cl_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung des Bromids in Eisessig mit Chlor unter Kühlung (CH., H., *Soc.* **123**, 655). Hellgelbe Nadeln (aus chlorhaltigem Eisessig). F: 159°. Leicht löslich in chlorhaltigem Eisessig. — $C_4H_{12}N\cdot Br + ClI$. *B.* Bei der Einw. von Jodmonochlorid auf Tetramethylammoniumbromid in warmem Eisessig (CH., H.). Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 205°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_4H_{12}N\cdot Br + 2Br$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf das Bromid in Eisessig + Alkohol (CH., H.). Hellorangefarbene Nadeln (aus bromhaltigem Alkohol). F: 118,5°. Verliert Brom in Alkohol unter Bildung von Tetramethylammoniumbromid. Nimmt beträchtliche Mengen Bromdampf auf und geht dabei erst in ein dunkelrotes Öl, dann in eine halbfeste Masse und zuletzt in eine dunkelrote feste Substanz der annähernden Zusammensetzung $C_4H_{12}N\cdot Br + 12Br$ über. — $C_4H_{12}N\cdot Br + 2I$. *B.* Beim Behandeln des Bromids mit der entsprechenden Menge Jod in siedendem Alkohol (CH., H.). Carmesinrote Prismen (aus Alkohol). F: 136°. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in das Bromid und die Verbindung $C_4H_{12}N\cdot Br + 4I$. — $C_4H_{12}N\cdot Br + 4I$. *B.* Beim Behandeln des Bromids mit der entsprechenden Menge Jod in siedendem Alkohol (CH., H.). Grün metallischglänzende, undurchsichtige Rhomben (aus Alkohol). F: 124,5°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_4H_{12}N\cdot Br + 6I$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf die Verb. $C_4H_{12}N\cdot Br + 4I$ in mit Jod gesättigtem Alkohol (CH., H.). Dunkelgrüne, metallischglänzende, undurchsichtige Platten. F: 109°.

Jodid $C_4H_{12}N\cdot I$. Härte der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 331. Röntgenogramm: GREENWOOD, *Min. Mag.* **21**, 261; *C.* **1927** II, 1663; VEGARD, SOLLESNES, *Phil. Mag.* [7] **4**, 990; *C.* **1928** I, 469; WYCKOFF, *Z. Kr.* **67**, 93; ZACHARIASEN, *Norsk geol. Tidsk.* **10**, Nr. 1, S. 14; *C.* **1928** I, 1360. Zeigt keinen piezoelektrischen Effekt (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 252; *C.* **1929** I, 1893). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 593; in Phenol: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 330; in Malonitril: SCHENCK, FINKEN, *A.* **462**, 282. Adsorption an Calciumpermutit: UNGERER, *Koll. Z.* **36**, 231; *C.* **1925** II, 274. Elektrische Leitfähigkeit in Methylrhodanid bei 25°: WALDEN, *Z. El. Ch.* **26**, 75; in Phenol bei 50°: KRAUS, KURTZ, *Am. Soc.* **44**, 2465. Einfluß von Acetonitril, Propionitril und Epichlorhydrin auf die Beweglichkeit der Ionen: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 265; *C.* **1928** II, 2430. Polarogramm von Tetramethylammoniumjodid-Lösung: PODROUŽEK, *R.* **44**, 592. Oxydationspotential in flüssigem Ammoniak bei —78°: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281. — $C_4H_{12}N\cdot I + Cl_4$. Über eine Verbindung, der annähernd diese Zusammensetzung zukommt, vgl. RAE, *Am. Soc.* **45**, 1725. — $C_4H_{12}N\cdot I + 2Br$. *B.* Beim Zusatz einer äquivalenten Menge Brom in Eisessig zu einer Suspension von Tetramethylammoniumjodid in Alkohol und Erwärmen des Gemisches bis zur Auflösung (CHATTAWAY, HOYLE, *Soc.* **123**, 657). Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_4H_{12}N\cdot I + 2I$. Nadeln (aus Alkohol), die im durchfallendem Licht dunkelrot, im reflektierten Licht fast schwarz und metallglänzend erscheinen. F: 118° (CH., H.). — $C_4H_{12}N\cdot I + 4I$. Undurchsichtige, grünglänzende Tafeln. F: 132° (CH., H.). — $C_4H_{12}N\cdot I + 8I$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf das Salz $C_4H_{12}N\cdot I + 4I$ in Alkohol (CH., H.). Undurchsichtige, dunkelgrün metallischglänzende Platten (aus mit Jod gesättigtem Alkohol). F: 109,5°. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_4H_{12}N\cdot I + CHI_3$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 2974). Gelbe Nadeln. Riecht schwach nach Jodoform. F: 237° (nach vorangehender Dunkelfärbung).

Chlorit $C_4H_{12}N\cdot ClO_2$. Zerfließliche Krystalle. Explodiert durch Schlag (LEVI, *G.* **52** I, 209; *R. A. L.* [5] **31** I, 55). — Perchlorat $C_4H_{12}N\cdot ClO_4$. Röntgenogramm: HERRMANN, ILGE, *Z. Kr.* **71**, 47. Schmilzt oberhalb 250° (ISMAILSKI, Ж. **52**, 348). Schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich schwer löslich in Chloroform, Benzol, Methanol, Alkohol, Aceton und Äthylacetat (WALDEN, ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 443). Elektrische Leitfähigkeit in Aceton bei 25°: W., U., B.; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 277. — Fluorsulfonat $C_4H_{12}N\cdot SO_3F$. Tetragonale Prismen (aus Wasser) (LANGE, *B.* **60**, 968). 100 cm³

Lösung enthalten bei 0° 3,76 g. — Permanganat $C_4H_{12}N\cdot MnO_4$. Röntgenogramm: HERRMANN, ILGE, *Z. Kr.* **71**, 49. — Nitrat $C_4H_{12}N\cdot NO_3$. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 593; in Phenol: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 332. Elektrische Leitfähigkeit in Nitromethan bei 25°: W., *Z. El. Ch.* **26**, 74. Einfluß von Acetonitril und Nitromethan auf die Beweglichkeit der Ionen: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 265; *C.* **1928** II, 2430. — Difluorphosphat $C_4H_{12}N\cdot PO_2F_2$. Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (LANGE, *B.* **62**, 792). Leicht löslich in Wasser.

Chloroaurat $(C_4H_{12}N)AuCl_4$ Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 336° (ACKERMANN, HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* **79**, 118; *C.* **1923** III, 1283). — $C_4H_{12}N\cdot I + HgI_2$. Krystalle (aus Aceton). Rhombisch (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1312; JAMIESON, WHERRY, *Am. Soc.* **42**, 143). Ist mit dem entsprechenden Chlorid $C_4H_{12}N\cdot Cl + HgCl_2$ isomorph (J., WH.). Schmilzt nicht bis 200° (B., P.). — $(C_4H_{12}N)BF_4$ Krystalle. Ist mit dem Perchlorat isomorph (WILKE-DÖRFURT, BALZ, *B.* **60**, 117). Schwer löslich in Wasser. — $2C_4H_{12}N\cdot Cl + CeCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich an feuchter Luft (DI STEFANO, *Ann. Chim. applic.* **12**, 133; *C.* **1920** III, 88). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Methanol. Die Lösung in Wasser ist anfangs gelbbraun und entfärbt sich unter lebhafter Chlorentwicklung.

$(C_4H_{12}N)_2SnCl_6$. Oktaeder und Würfel (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 171). — $(C_4H_{12}N)SnI_3$. Gelbe Prismen. Oxydiert sich an der Luft unter Schwarzfärbung und Bildung geringer Mengen des nachfolgenden Salzes (KARANTASSIS, *Bl.* [4] **39**, 44; *A. ch.* [10] **8**, 91). — $(C_4H_{12}N)_2SnI_6$ (KA., *Bl.* [4] **39**, 44; *A. ch.* [10] **8**, 80). — $(C_4H_{12}N)SbCl_6$. Tetragonale (?) Krystalle (aus alkoholisch-wäßriger Salzsäure) (GUTBIER, HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 159). Schwer löslich in Salzsäure, löslich in Alkohol. Wird durch Wasser sehr schnell zersetzt. — $(C_4H_{12}N)_3Bi_2Cl_9$. Hexagonale Krystalle (GU., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 144). Löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_4H_{12}N)_5Bi_3Cl_{14}$. Mikroskopische Blättchen. F: 286° (Zers.) (REMY, PELLENS, *B.* **61**, 867). Schwer löslich.

$(C_4H_{12}N)_2SO_4 + [CrCl_2(H_2O)_4]_2SO_4 + 3H_2O$. Grüne mikroskopische Blätter (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **110**, 158). — $(C_4H_{12}N)_2SO_4 + 2[CrCl(H_2O)_5]SO_4$. Grüne Prismen (L., *Z. anorg. Ch.* **110**, 162). — Salz der Reineckesäure $(C_4H_{12}N)[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. Rosafarbene Blättchen. Löslich in wäßr. Aceton, unlöslich in trocknem Aceton, kaum löslich in Wasser (HANTZSCH, CARLSOHN, *Z. anorg. Ch.* **156**, 202, 208). Lichtabsorption einer Lösung in wäßr. Aceton: H., C. — $(C_4H_{12}N)[CrOCl_4]$. Gelbe bis rotbraune rhombische Tafeln. Beständig an trockner Luft (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 11; *C.* **1924** II, 817). Löslich in Nitrobenzol, Acetophenon, Eisessig und konz. Salzsäure, schwer löslich in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig. — $(C_4H_{12}N)CrO_3F$. Orangegelbes Krystallpulver (WEINLAND, STAELIN, *Z. anorg. Ch.* **136**, 319). — $(C_4H_{12}N)[MoOCl_4, H_2O]$. *B.* Neben dem folgenden Salz beim Kochen einer Lösung von fünfwertigem Molybdän in alkoh. Salzsäure mit Tetramethylammoniumchlorid, Lösen der entstandenen grünen Krystalle in 4 n-Salzsäure und Sättigen dieser Lösung mit Chlorwasserstoff (JAMES, WARDLAW, *Soc.* **1928**, 2737). Krystalle. — $(C_4H_{12}N)_2[MoOCl_5]$. *B.* s. o. Krystalle. Gibt mit Ammoniumrhodanid in warmem Wasser die Verbindung $(C_4H_{12}N)_4[Mo_2O_3(SCN)_8]$ (s. u.) (J., W.). — $(C_4H_{12}N)_2[MoO(SCN)_5] + H_2O$. *B.* Aus dem nachfolgenden Salz und siedender Rhodanwasserstoffsäure (J., W., *Soc.* **1928**, 2736). Rötlichbraune Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform. Gibt beim Behandeln mit verd. Alkohol einen fuchsinroten Niederschlag, der wahrscheinlich die Ausgangsverbindung darstellt. — $(C_4H_{12}N)_4[Mo_2O_3(SCN)_8]$. *B.* Aus $(C_4H_{12}N)_2[MoOCl_5]$ und Ammoniumrhodanid in warmem Wasser (J., W., *Soc.* **1928**, 2734). Rotviolette und bläulichrote Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit bei 25° in Wasser: J., W., *Soc.* **1928**, 2738. Gibt beim Kochen mit Rhodanwasserstoffsäure das vorangehende Salz. — $(C_4H_{12}N)_3W_2Cl_9$. Gelbbraune mikroskopische Tafeln. 100 cm³ der bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 1,18 g (COLLENBERG, SANDVED, *Z. anorg. Ch.* **130**, 14).

$(C_4H_{12}N)_2MnCl_5$. Grüne Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 5; *C.* **1924** II, 816). — $(C_4H_{12}N)_2MnCl_6$. Schwarze Würfel (O., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 8; *C.* **1924** II, 816). — $(C_4H_{12}N)FeCl_4$. Apfelgrüne Krystalle (REMY, *B.* **58**, 1569; RE., ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 146). Schmilzt oberhalb 308°. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in warmem. — $(C_4H_{12}N)_2[Fe(CN)_5(NO)]$. Rötlichbraune Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (BURROWS, TURNER, *Soc.* **119**, 1450). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: B., T. — $(C_4H_{12}N)[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$. Löslichkeit in Wasser bei 0° und 20°: BRÖNSTED, PETERSEN, *Am. Soc.* **43**, 2268; in wäßr. Salzlösungen bei 20°: BR., *Am. Soc.* **44**, 890.

$(C_4H_{12}N)_2RuBr_5$. Schwarze Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Schwer löslich in verd. Bromwasserstoffsäure, leicht in Wasser und verd. Alkohol; die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen (GUTBIER, KRAUSS, *B.* **54**, 2836). — $(C_4H_{12}N)_3Rh_2Cl_9$. Braune, hexagonale Krystalle (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* **129**, 80). — Chloroplatinat $(C_4H_{12}N)_2PtCl_6$. F: 290—295° (Zers.) (JONES, WHALEN, *Am. Soc.* **47**, 1348). Sehr schwer löslich in Wasser (J., WH.), unlöslich in Alkohol (ACKERMANN, HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* **79**, 118; *C.* **1923** III, 1283).

Biuret-Komplexsalze des Tetramethylammoniumhydroxyds: $(C_4H_{12}N)_2[Cu(C_2H_3O_2N_3)] + 4H_2O$. Zinnoberrote Prismen (Traube, Wolff, *B.* **60**, 45). — $(C_4H_{12}N)_2[Ni(C_2H_3O_2N_3)_2] + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (Tr., W.). — Rhodanid $C_4H_{12}N \cdot SCN$. Rhombische Nadeln (aus Alkohol) (Audrieth, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2132). Löslich in Wasser und Methanol, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Schwefelkohlenstoff. Löslichkeit in Nitromethan, Methanol, Alkohol, Propylalkohol, Aceton, Acetonitril, Cyanessigsäureäthylester, Benzylcyanid und Epichlorhydrin bei 25°: Walden, *Z. El. Ch.* **27**, 35. Kryoskopisches Verhalten in Phenol: W., *Ph. Ch.* **94**, 332; in Eisessig: W., *Ph. Ch.* **94**, 314; *Z. El. Ch.* **26**, 61. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol, Nitromethan, Acetonitril, Cyanessigsäureäthylester, Propionitril, Aceton, Epichlorhydrin, Benzylcyanid und Methyläthylketon bei 25°: W., *Z. El. Ch.* **27**, 35; in Methylrhodanid bei 25°: W., *Z. El. Ch.* **26**, 75. Einfluß von Acetonitril, Propionitril und Epichlorhydrin auf die Beweglichkeit der Ionen: Lattey, *Phil. Mag.* [7] **6**, 265; *C.* **1928** II, 2430. Bleibt beim Erhitzen auf 180—185° unverändert (Lecher, *A.* **445**, 81); verflüchtigt sich bei 304—305° unter Bildung von Trimethylamin und Methylrhodanid (Au., Mitarb.). Bei der trocknen Destillation entsteht ein gelbliches Öl vom Siedepunkt 132° (Methylrhodanid?) (Au., Mitarb.). — Salz der Azidodithioameisensäure $C_4H_{12}N \cdot CN_3S_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Tetramethylammoniumazid in wäßr. Lösung (Audrieth, Mitarb., *Am. Soc.* **49**, 2131). Monokline Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 95—98° unter Dunkelgrünfärbung und zersetzt sich dabei plötzlich unter Verpuffen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich allmählich bei Zimmertemperatur unter Bildung von Rhodanid, Schwefel und Stickstoff. Bei mäßigem Erhitzen tritt Geruch nach Trimethylamin auf; bei direktem Erhitzen mit dem Bunsenbrenner oder beim Werfen auf eine heiße Platte zersetzt es sich plötzlich unter Verpuffen. Färbt sich im direkten Sonnenlicht in wenigen Minuten hellorange, im Dunkeln verschwindet die Farbe teilweise wieder. — Pikrat $C_4H_{12}N \cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 313° (Walden, Ulich, Busch, *Ph. Ch.* **123**, 443); zersetzt sich bei 312—313° (Ackermann, Holtz, Reinwein, *Z. Biol.* **79**, 118; *C.* **1923** III, 1283). [Homann]

Dimethyl-[isobutyloxy-methyl]-amin, Dimethylaminomethyl-isobutyl-äther $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylamin, Isobutylalkohol und Formaldehyd in wäßriger, mit Kaliumcarbonat gesättigter Lösung (G. Robinson, R. Robinson, *Soc.* **123**, 536). — Flüssigkeit. Kp_{763}: 124—126°. — Wird durch siedendes Wasser oder verd. Salzsäure leicht hydrolysiert.

Dimethyl-chlormethyl-amin, Dimethylamino-methylchlorid $C_3H_8NCl = (CH_3)_2N \cdot CH_2Cl$. Reinheit fraglich. — *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf Methyl-chlormethylsulfat in Äther unter Kühlung (Jones, Whalen, *Am. Soc.* **47**, 1352). — Sehr hygroskopische Masse. — $2C_3H_8NCl + H_2PtCl_6$. Orangefarben, hygroskopisch. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Bis-dimethylamino-methan, Tetramethyldiaminomethan, N.N.N'.N'-Tetramethylmethylendiamin $C_5H_{14}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 54; E I 327). *B.* Beim Erhitzen von Dimethylamin mit Methylenchlorid auf 70° (Jones, Whalen, *Am. Soc.* **47**, 1351). Reinigung mit Hilfe von Natriumamid bei —40°: Picon, *Bl.* [4] **33**, 89. — Kp: 82,5° (P., *Bl.* [4] **33**, 89). — Wird von Natriumamid bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen (P., *C. r.* **175**, 698; *Bl.* [4] **33**, 89). — Farbreaktionen des Hydrochlorids mit Urannitrat, Kupfersulfat, Jod-Kaliumjodid und Neßlers Reagens: Snow, Stone, *Soc.* **123**, 1511. Fällungsreaktionen mit wäßr. Lösungen von Metallsalzen: E. J. Fischer, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, S. 175, 182; *C.* **1926** II, 470.

Pikrat. F: ca. 95° (Snow, Stone, *Soc.* **123**, 1510).

Trimethyl-oxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholin $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 54). *B.* Das Chlorid entsteht durch wiederholtes Erwärmen von Trimethylacetoxymethyl-ammoniumchlorid mit alkoh. Salzsäure auf 56° (Renshaw, Ware, *Am. Soc.* **47**, 2991). — Physiologisches Verhalten: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1093. — Chlorid $C_4H_{12}ON \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol) (R., W.).

Trimethyl-methoxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholinmethyläther $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ (H 54; E I 327). Physiologisches Verhalten: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1094.

Trimethyl-äthoxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholin-äthyläther $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (H 55; E I 327). Physiologisches Verhalten: E. Pfan-

KUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1094.

Trimethyl-isobutyloxymethyl-ammoniumhydroxyd, Formocholin-isobutyläther $C_8H_{21}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf Dimethylaminomethyl-isobutyläther in Äther bei Eiskühlung (STEWART, ASTON, *Am. Soc.* **49**, 1725). — Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Trimethylamin. — Jodid $C_8H_{20}ON\cdot I$. Krystalle (aus Butylalkohol). F: 103—110°. Leicht löslich in Wasser und Alkoholen. — Chloroplatinat $2C_8H_{20}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 231—233°.

Trimethyl-acetoxymethyl-ammoniumhydroxyd, Acetylformocholin $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Die Salze entstehen aus Trimethylamin und Chlormethylacetat, Brommethylacetat oder Jodmethylacetat in Alkohol (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2990, 2991; R., BACON, *Am. Soc.* **48**, 1730). — Geschwindigkeit der Hydrolyse des Bromids bei 37° und p_H 7,8: R., B. — Physiologische Wirkung des Bromids: R., B., *Am. Soc.* **48**, 1731; des Jodids: HUNT, R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 318, 336; *C.* **1925** II, 1466. — Chlorid $C_6H_{14}O_2N\cdot Cl$. Sehr hygroskopische Tafeln (aus Alkohol+Äther) (R., W., *Am. Soc.* **47**, 2991). — Bromid $C_6H_{14}O_2N\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Weniger hygroskopisch als das Chlorid (R., B., *Am. Soc.* **48**, 1730). F: 159° (unkorr.; Erhitzungsgeschwindigkeit 3°/min). — Jodid $C_6H_{14}O_2N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). Nicht hygroskopisch (R., W., *Am. Soc.* **47**, 2990). F: 152° (korr.). — Chloroplatinat. Gelbe Tafeln (R., W., *Am. Soc.* **47**, 2991).

Trimethyl-brommethyl-ammoniumhydroxyd, Brom-tetramethylammoniumhydroxyd $C_4H_{12}ONBr = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2Br$ (H 55). Physiologische Wirkung des Bromids: KÜLZ, *Ar. Pth.* **102**, 285; *C.* **1924** II, 706.

Trimethyl-jodmethyl-ammoniumhydroxyd, Jod-tetramethylammoniumhydroxyd $C_4H_{12}ONI = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2I$ (H 55; E I 328). Geht bei der Elektrolyse, mit Salzsäure an der Kathodenseite, in das Chlorid über (NOYES, HIBBEN, *Am. Soc.* **45**, 358). — Physiologische Wirkung des Jodids: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1054. — Chlorid $C_4H_{11}IN\cdot Cl$. F: 180° (N., HI.). — $C_4H_{11}IN\cdot Cl + HgCl_2$. F: 173,5° (N., HI.).

Methyl-bis-butyloxymethyl-amin $C_{11}H_{25}O_2N = CH_3\cdot N(CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methylamin, Butylalkohol und Formaldehyd in wäßr. Lösung (G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **123**, 537). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 111°. — Wird von verd. Säuren leicht unter Bildung von Methylamin, Butylalkohol und Formaldehyd hydrolysiert. Liefert bei kurzem Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther Methyldiäthylamin.

Trimethyl-[α.β-dibrom-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Neurindibromid $C_5H_{13}ONBr_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ (H 56; E I 328). — Bromid („Dibromneurinbromid") $C_5H_{12}Br_2N\cdot Br$. F: 168° (korr.; Zers.) (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2993). — „Dibromneurinperbromid" $C_5H_{12}Br_2N\cdot Br + 2Br$. Sehr hygroskopische, unbeständige krystallinische Masse (R., W.).

Methylisocyanid, Methylcarbylamin $C_2H_3N = CH_3\cdot N:C$ (H 56; E I 328). *B.* Man erhitzt die aus Methyljodid und Kupfer(I)-cyanid gebildete Verbindung C_2H_3NICu (s. u.) mit Kaliumcyanid-Lösung (HARTLEY, *Soc.* **1928**, 781). Beim Behandeln von Methylquecksilbercyanid mit Methyljodid und Erhitzen der entstandenen Doppelverbindung (COATES, HINKEL, ANGEL, *Soc.* **1928**, 543). — Kp: 59—60° (v. AUWERS, *B.* **60**, 2125), 59,2° (MISSENDEN, *Chem. N.* **129** [1924], 71), 58,1—58,2° (ENKLAAR, *R.* **42**, 1007). $D_4^{7,9}$: 0,7464; $D_4^{17,9}$: 0,7337 (v. AU., *B.* **60**, 2125, 2138); D^{10}: 0,755 (M.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 317,2 kcal/Mol (LEMOULT, *C. r.* **143**, 902; vgl. SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). $n_\alpha^{7,9}$: 1,3466; $n_{He}^{7,9}$: 1,3494; $n_\beta^{7,9}$: 1,3541; $n_\gamma^{7,9}$: 1,3582; $n_\alpha^{17,9}$: 1,3419; $n_{He}^{17,9}$: 1,3439; $n_\beta^{17,9}$: 1,3490; $n_\gamma^{17,9}$: 1,3533 (v. AU.); Dispersion s. a. bei ENKLAAR, *R.* **42**, 1007. — Explosive Eigenschaften: WÖHLER, ROTH, *Ch. Z.* **50**, 762; *C.* **1926** II, 2764. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung Cyansäure (nachgewiesen als Harnstoff) (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **173**, 320). Zur Überführung in Benzaldehyd durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid nach SACHS, LOEVY (*B.* **37** [1904], 875) vgl. GILMAN, HECKERT, *Bl.* [4] **43**, 225, 227. — Hemmende Wirkung auf Katalase: WIELAND, *A.* **445**, 195.

Additionelle Verbindungen des Methylisocyanids. Verbindung C_2H_3NICu. In Analogie zu den E I 328 aufgeführten Silber- und Quecksilberverbindungen vielleicht als $CH_3\cdot NC + CuI$ zu formulieren. *B.* Beim Erhitzen von Methyljodid mit Kupfer(I)-cyanid auf 135° oder besser in Gegenwart von Acetonitril auf 100° (HARTLEY, *Soc.* **1928**, 781). Nadeln (aus Acetonitril). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Behandeln mit einer wäßr. Lösung von Silbersulfat oder Silbernitrat entstehen Silberjodid, Silber, Kupfersulfat und wahrscheinlich eine additionelle Verbindung von Methylisocyanid mit Kupfersulfat. Gibt beim Erhitzen mit Kaliumcyanid-Lösung Methylisocyanid

— $Cd_2(CN)_2(OH)_2(CH_3\cdot NC)$ (?). *B.* Durch längeres Schütteln von $Ag[Cd(CN)_3]$ mit Methyljodid im Dunkeln und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus absol. Methanol (HÖLZL, *M.* **51**, 405). Gelbliche Krystalle (aus absol. Methanol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. Beim trocknen Erhitzen oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung tritt Geruch nach Methylisocyanid auf. — $Cd_4(CN)_4(OH)_4(H_2O)_4(CH_3\cdot NC)$ (?). *B.* Durch mehrtägiges Schütteln von $Ag[Cd(CN)_3]$ mit Methyljodid im Dunkeln und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus wasserhaltigem Methanol (H., *M.* **51**, 402). Gelblich, krystallin. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch und riecht stark nach Methylisocyanid, besonders beim Erwärmen. Spaltet im Vakuum über Phosphorpentoxyd 4 H_2O ab. — $Cd_6(CN)_{11}(OH)(CH_3\cdot NC)$ (?). *B.* Durch Schütteln einer gesättigten, wäßrigen Lösung von $K_2[Cd(CN)_4]$ mit Dimethylsulfat in der Kälte (H., *M.* **51**, 413). Rotbraun, krystallin (aus Methanol). Die Lösung in Wasser reagiert alkalisch. Entwickelt beim trocknen Erhitzen oder beim Erwärmen mit Lauge Methylisocyanid. — $Cd_3(CN)_5(OH)(CH_3\cdot NC)_2$ (?). *B.* Durch längeres Schütteln von $K_2[Cd(CN)_4]$ mit überschüssigem Dimethylsulfat unter Lichtabschluß (H., *M.* **51**, 410). Braun, krystallin (aus Methanol). Sehr leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. Spaltet beim Verbrennen oder Behandeln mit Säuren Methylisocyanid ab. — Über Komplexverbindungen mit Chromsalzen vgl. HÖLZL, VIDITZ, *M.* **49**, 243, 254, 256; über Komplexverbindungen mit Molybdän vgl. H., *M.* **48**, 689, 707; über Komplexverbindungen mit Wolfram vgl. H., *M.* **51**, 1, 21.

Komplexverbindungen mit Eisen. Zur Konstitution vgl. HÖLZL, HAUSER, ECKMANN, *M.* **48**, 75; GLADSTONE, *Soc.* **1930**, 321; HARTLEY, POWELL, *Soc.* **1933**, 101; vgl. a. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59: Eisen, Teil B [Berlin 1932], S. 619. — Hexamethylferrocyanchlorid $C_{12}H_{18}N_6Cl_2Fe = [Fe(CH_3\cdot NC)_6]Cl_2$ (E I 328). *B.* Durch Kochen von Hexamethylferrocyanmethylsulfat mit Salzsäure und Bariumchlorid (H., H., E., *M.* **48**, 75). — α-Tetramethylferrocyanid $C_{10}H_{12}N_6Fe = Fe(CH_3\cdot NC)_4(CN)_2$ (E I 328). Zur Konstitution vgl. HÖLZL, HAUSER, ECKMANN, *M.* **48**, 79; GLASSTONE, *Soc.* **1930**, 321; HARTLEY, POWELL, *Soc.* **1933**, 101. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf Silberferrocyanid in absol. Methanol (H., H., E., *M.* **48**, 73). Neben anderen Produkten durch Behandeln von Hexamethylferrocyanchlorid mit gewöhnlichem (nicht absol.) Methanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Vakuum auf 140—150° (H., H., E., *M.* **48**, 76). Leitvermögen der wäßr. Lösung bei 25°: H., H., E., *M.* **48**, 76. Gibt mit Eisen(III)-chlorid Blauviolettfärbung (H., H., E., *M.* **48**, 73, 78). — β-Tetramethylferrocyanid $C_{10}H_{12}N_6Fe = Fe(CH_3\cdot NC)_4(CN)_2$ (E I 328). Das von HÖLZL, HAUSER, ECKMANN (*M.* **48**, 76) aus Hexamethylferrocyanchlorid im Vakuum bei 150° erhaltene, unter dieser Bezeichnung beschriebene krystallisierte Produkt ist nicht identisch mit dem E I 328 angeführten Präparat von HARTLEY (HARTLEY, POWELL, *Soc.* **1933**, 101). — $[Fe(CH_3\cdot NC)_4(CH_3\cdot OH)_2](CN)_2 + 4H_2O$. *B.* Neben anderen Produkten durch Behandeln von Hexamethylferrocyanchlorid $[Fe(CH_3\cdot NC)_6]Cl_2$ mit (nicht absol.) Methanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Vakuum auf 140—150° (HÖLZL, HAUSER, ECKMANN, *M.* **48**, 77). Hygroskopische Krystalle. Kaum löslich in Chloroform, sehr leicht in Wasser. Leitvermögen der wäßr. Lösung bei 25°: H., H., E. Entwickelt mit Lauge Methylisocyanid. Gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silbercyanid. Mit Eisen(III)-chlorid entsteht keine Violettfärbung. — $[Fe(CH_3\cdot NC)_3(CN)_2(H_2O)] + H_2O$. *B.* Neben anderen Produkten durch Behandeln von Hexamethylferrocyanchlorid mit gewöhnlichem (nicht absolutem) Methanol, Erhitzen des Reaktionsprodukts im Vakuum auf 140—150° und nachfolgende Einw. von Wasser (H., H., E., *M.* **48**, 78). Rot. Unlöslich in Chloroform, löslich in Wasser, Alkohol und Methanol. Die konz. Lösungen sind rot und werden beim Verdünnen goldgelb bis farblos. Gibt mit Silbernitrat eine schwach opalescierende Lösung. Die Lösungen geben mit Kaliumferricyanid eine blaue Färbung; aus verd. Lösungen fällt beim langen Aufbewahren ein Niederschlag von Berlinerblau; mit Kaliumferrocyanid entsteht eine blaugrüne Färbung. Spaltet bei 100° 1 H_2O ab; beim Erhitzen auf ca. 130—160° oder beim Erwärmen mit Lauge tritt starker Geruch nach Methylisocyanid auf.

Über Komplexverbindungen mit Kobalt vgl. HÖLZL, MEIER-MOHAR, VIDITZ, *M.* **53/54**, 244.

Komplexverbindungen mit Platin und Hydrazin: TSCHUGAJEW, SKANAWY-GRIGORJEWA, POSNJAK, *Z. anorg. Ch.* **148**, 38. — $[(CH_3\cdot NC)_4Pt\cdot(NH_2\cdot NH)_2Pt(CH_3\cdot NC)_4]Cl_2 + 8H_2O$. Grellrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Alkohol. Wird beim Erhitzen smaragdgrün, beim Entwässern braun. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: TSCH., SK.-G., P. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: TSCH., SK.-G., P. — $[(CH_3\cdot NC)_4Pt(NH_2\cdot NH)_2Pt(CH_3\cdot NC)_4]I_2 + 4H_2O$. Rötlichbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird beim Waschen mit Eiswasser und Trocknen an der Luft smaragdgrün, beim Entwässern braun. — $[(CH_3\cdot NC)_4Pt(NH_2\cdot NH)_2Pt(CH_3\cdot NC)_4](ClO_4)_2 + 2H_2O$. Grün bis rot schillernde Nadeln (aus Wasser). — $[(CH_3\cdot NC)_4Pt_2(NH_2\cdot NH)_2(HCl)_2]Cl_2$. Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen. Wird in

trocknem Zustand durch Ammoniak intensiv gelb gefärbt. Gibt mit Methylcarbylamin und Alkalilauge einen himbeerroten Niederschlag. Elektrische Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung: TSCH., SK.-G., P.

Trimethyl-[α-oxy-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$. *B.* Das Chlorid entsteht bei kurzem Erwärmen von Trimethyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumchlorid mit konz. Salzsäure (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 13). — Das Acetat liefert bei der Ozonspaltung Trimethyl-[α-oxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd (s. u.) und Formaldehyd. — Chlorid. Sirup. — Pikrat $C_6H_{14}ON\cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 149°.

Trimethyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_2N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Erwärmen von Trimethyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumchlorid oder -jodid mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 13). — Das Chlorid liefert bei der Ozonspaltung Trimethyl-[α-äthoxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd und Formaldehyd. — Pikrat $C_8H_{18}ON\cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 111—112°.

Citrylidenmethylamin, Citralmethylimid $C_{11}H_{19}N$ = $CH_3\cdot N:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Citral und wäßr. Methylamin unter Kühlung (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1455). — Unbeständiges Öl. Kp_{13}: 107—109° (im Wasserstoffstrom). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßrig-alkoholischem Ammoniak unter Druck geringe Mengen 8-Methylamino-2.6-dimethyl-octan.

Trimethyl-[α-oxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Durch Ozonspaltung von Trimethyl-[α-oxy-allyl]-ammoniumacetat, neben anderen Produkten (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 14). Durch Erwärmen von Trimethyl-[α-äthoxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd mit konz. Salzsäure (I., R.). — Pikrat $C_5H_{12}O_2N\cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 182—184°.

Trimethyl-[α-äthoxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHO$. *B.* Durch Ozonspaltung von Trimethyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumchlorid, neben anderen Produkten (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 14). — Pikrat $C_7H_{16}O_2N\cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 168°.

2-Methylimino-äthan-disulfonsäure-(1.1) $C_3H_7O_6NS_2$ = $CH_3\cdot N:CH\cdot CH(SO_3H)_2$. *B.* Bei der Kondensation von acetaldehyddisulfonsaurem Kalium mit Methylaminhydrochlorid in Wasser (I. G. Farbenind., D.R.P. 448738; *C.* **1927** II, 2228; *Frdl.* **15**, 185). — Farblos. Leicht löslich in Wasser. Wird leicht hydrolysiert.

Trimethyl-[α.β-dioxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Isomuscarin $C_5H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (H 57). Physiologische Wirkung des Chlorids: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1163.

Ameisensäure-methylamid, N-Methyl-formamid, Formylmethylamin C_2H_5ON = $CH_3\cdot NH\cdot CHO$ (H 58). *B.* In geringer Menge neben Acetonitril bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure in Äther auf Acetaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 427858; *C.* **1926** I, 3627; *Frdl.* **15**, 221).

Essigsäure-methylamid, N-Methyl-acetamid, Acetylmethylamin C_3H_7ON = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 58; E I 329). *B.* Aus Aceton und Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von viel Schwefelsäure (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 427858; *C.* **1926** I, 3627; *Frdl.* **15**, 221). Beim Behandeln einer 10%igen wäßrigen Lösung von Methylamin mit Keten (BERGMANN, D.R.P. 453577; *C.* **1928** I, 2663; *Frdl.* **16**, 237). — *Darst.* Man erwärmt Acetylchlorid mit Natriumazid in Eisessig oder erst in Benzol und dann in Eisessig (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 253). — F: 27—28°; Kp_{736}: 202—204° (N., G., L., *Helv.* **12**, 255). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (N., G., L.). Zerfließt an der Luft (N., G., L.). — $C_3H_7ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Gibt bei längerem Aufbewahren über Kaliumhydroxyd $^1/_2$ Mol Chlorwasserstoff ab (N., G., L.).

Dichloressigsäure-methylamid, Dichloracetyl-methylamin $C_3H_5ONCl_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylamin in konz. Natronlauge mit einer äther. Lösung von Dichloracetylchlorid bei —5° bis —10° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2214). — F: 79° (MCK., *Soc.* **123**, 2214). Thermische Analyse der Gemische mit Chlorbromessigsäure-methylamid: MCK., *Soc.* **123**, 2216; mit Chlorjodessigsäure-methylamid: MCK., *Soc.* **125**, 1076.

Chlorbromessigsäure-methylamid, Chlorbromacetyl-methylamin $C_3H_5ONClBr$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CHClBr$. *B.* Beim Behandeln von Methylamin in konz. Natronlauge mit einer äther. Lösung von Chlorbromacetylchlorid bei —5° bis —10° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2214). — Rhombisch bipyramidale Krystalle (KNAGGS, *Soc.* **125**, 1442). F: 90,3° (MCK., *Soc.* **123**, 2214). Thermische Analyse der Gemische mit Dichloressigsäure-methylamid: MCK., *Soc.* **123**, 2216; mit Chlorjodessigsäure-methylamid: MCK., *Soc.* **125**, 1077.

Chlorjodessigsäure-methylamid, Chlorjodacetyl-methylamin $C_3H_5ONClI = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CHClI$. *B.* Beim Behandeln von Methylamin in konz. Natronlauge mit einer äther. Lösung von Chlorjodacetylchlorid bei —5° bis —10° (McKie, *Soc.* **125**, 1076). — F: 107,5°. Thermische Analyse der binären Gemische mit Dichloressigsäure-methylamid und Chlorbromessigsäure-methylamid: McK.

Essigsäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-acetamid, Acetyldimethylamin $C_4H_9ON = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_3$ (H 59). *B.* Aus 1-Dimethylamino-1.1-diphenyl-äthan beim Kochen mit Acetanhydrid (Sommelet, *C. r.* **183**, 303).

Thioessigsäure-dimethylamid, N.N-Dimethyl-thioacetamid $C_4H_9NS = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot CH_3$ (E I 329). *B.* Aus N.N-Dimethyl-acetamid durch Erwärmen mit Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Xylol (Kindler, *A.* **431**, 209).

l(+)-α-Brom-propionsäure-dimethylamid, l(+)-[α-Brom-propionyl]-dimethylamin $C_5H_{10}ONBr = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylamin und l(—)-α-Brompropionylchlorid in Äther bei —15° (Freudenberg, Markert, *B.* **60**, 2451, 2454). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_2: 44—45°. D^0: 1,336; D^{18}: 1,324; D^{55}: 1,299; D^{80}: 1,291. $[\alpha]^{11}_{578}$: +15,4° (unverdünnt). Rotationsdispersion zwischen 0° und 80° für λ = 637, 578 und 546 mμ: F., M.

dl-α-Brom-propionsäure-dimethylamid, dl-[α-Brom-propionyl]-dimethylamin $C_5H_{10}ONBr = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Kp_2: 44—45° (Freudenberg, Markert, *B.* **60**, 2452).

N.N-Dimethyl-butyramid, Butyryldimethylamin $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Dimethylamin in eine Lösung von Butyrylchlorid in Toluol (Montagne, *A. ch.* [10] **13**, 59). — Kp: 185—186°; Kp_{28}: 93° (M., *A. ch.* [10] **13**, 60). — Gibt bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in Gegenwart von Methyljodid in siedendem Äther oder Dipropyläther je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Methan, Methylpropylketon, 2-Dimethylamino-2-methyl-pentan und 3-Dimethylamino-3-methyl-hexan sowie geringe Mengen 4-Methyl-nonanol-(4)-on-(6) (M., *A. ch.* [10] **13**, 70, 97; vgl. M., *C. r.* **183**, 218; **186**, 876); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid (M., *A. ch.* [10] **13**, 60).

α-Brom-isocapronsäure-methylamid, [α-Brom-isocaproyl]-methylamin $C_7H_{14}ONBr = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isocaproylbromid und Methylamin (v. Braun, Münch, *B.* **60**, 355). — Krystalle (aus Petroläther oder 80%igem Methanol). F: 70—71°. Kp_{13}: 142—145°.

Oxalsäure-amid-methylamid, Methyloxamid $C_3H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ (H 60; E I 330). *B.* Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Cyanameisensäure-methylamid (s. u.) in kalter Sodalösung (Slotta, Tschesche, *B.* **60**, 1024). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (S., T.). Praktisch unlöslich in Chloroform (Behrend, Härtel, *A.* **422**, 80).

Oxalsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-oxamid $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 61; E I 331). *B.* Aus Acetyloxamäthan (E II 2, 509) durch Erwärmen mit Methylamin-Lösung (Behrend, Härtel, *A.* **422**, 100). Aus α.γ-Dimethyl-allophanylcyanid (S. 577) beim Abdampfen mit Sodalösung (Slotta, Tschesche, *B.* **60**, 1025). Bei der Oxydation von 1.3-Dimethyl-harnsäure mit Kaliumpermanganat (Biltz, Schauder, *J. pr.* [2] **106**, 155) und von 7.9-Dimethyl-harnsäureglykol mit Perhydrol (Sl., *J. pr.* [2] **110**, 271). — Nadeln (durch Sublimation). F: 217° (korr.) (Sl.), 213—214° (Beh., Hä., *A.* **422**, 80, 100). Ziemlich leicht löslich in Chloroform (Beh., Hä., *A.* **422**, 80). — Bei der Einw. von Phosphorpentabromid entsteht 4.5-Dibrom-1-methyl-imidazol (Balaban, Pyman, *Soc.* **125**, 1567; Sonn, Hotes, Sieg, *B.* **57**, 958).

Oxalsäure-methylamid-ureid, Oxalursäuremethylamid $C_4H_7O_3N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Methylamin-Lösung auf Oxalursäuremethylester (Biltz, Schauder, *J. pr.* [2] **106**, 151). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.3-Dimethyl-harnsäure mit Kaliumpermanganat (B., Sch., *J. pr.* [2] **106**, 157). — Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei 251—253°. Löslich in heißem Eisessig, kaum löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Basen leicht in Oxalsäure, Harnstoff und Methylamin gespalten.

Oxalsäure-methylamid-nitril, Cyanameisensäure-methylamid, Methylaminoformylcyanid $C_3H_4ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CN$. *B.* Aus Methylisocyanat und wasserfreier Blausäure in Gegenwart von Triäthylphosphin in Äther (Slotta, Tschesche, *B.* **60**, 1024). — Nadeln (aus CCl_4). F: 80°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen wieder in Methylisocyanat und Blausäure. Wird durch siedende 2n-Natronlauge in Methylamin, Oxalsäure und Ammoniak gespalten. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung entsteht $N^{\alpha'}$-Methyl-α-thiooxamid. Wird durch Wasserstoffperoxyd in Sodalösung zu Methyloxamid hydrolysiert.

α-Thio-oxalsäure-α-amid-α'-methylamid, Nα'-Methyl-α-thio-oxamid $C_3H_6ON_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$ (H 61). *B.* Aus Methylaminoformylcyanid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 1024). — F: 127°.

Malonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-malonamid $C_5H_{10}O_2N_2$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$ (H 62). Gibt mit Chlor oder alkal. Hypochlorit-Lösung Dichlormalonsäure-bis-methylamid (WEST, *Soc.* **121**, 2202). Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform-Lösung Brommalonsäure-bis-methylamid, mit 2 Mol Brom in Eisessig Dibrommalonsäure-bis-methylamid (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 365). Liefert mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol „Dithiomesoxodimethylamid" $C_5H_8O_2N_2S_2$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2CS_2$ (?) (Nadeln aus Alkohol; F: 216—217°) (NAIK, *Soc.* **119**, 384).

Malonsäure-methylamid-nitril, Cyanessigsäure-methylamid, Cyanacetyl-methylamin $C_4H_6ON_2$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von Cyanessigsäure-äthylester mit 33%iger Methylamin-Lösung und etwas Natronlauge (NAIK, BHAT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 550; *C.* **1928** I, 1759). — Nadeln (aus Benzol). F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure, Aceton und Wasser, löslich in Benzol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

Dichlormalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-C.C-dichlor-malonamid $C_5H_8O_2N_2Cl_2$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2CCl_2$. *B.* Beim Behandeln von Malonsäure-bis-methylamid mit Chlor oder alkal. Hypochlorit-Lösung (WEST, *Soc.* **121**, 2202). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Wasser, Eisessig, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther.

Brommalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-C-brom-malonamid $C_5H_9O_2N_2Br$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2CHBr$. *B.* Aus Malonsäure-bis-methylamid und 1 Mol Brom in Chloroform bei 40—50° (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 365). — Prismen (aus Alkohol). F: 164° (BA., WE., WH.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigsäure und Essigester, schwer in Kohlenstofftetrachlorid, Benzol und Petroläther (BA., WE., WH.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: GRAHAM, MACBETH, *Soc.* **121**, 1112. — Liefert bei Behandlung mit Kaliumjodid in Eisessig Malonsäure-bis-methylamid (BA., WE., WH., *Soc.* **119**, 360). Geschwindigkeit der Reduktion durch Kaliumjodid und wäßr. Essigsäure bzw. Salzsäure bei 25,7°: WEST, *Soc.* **125**, 717, 720; durch Jodwasserstoffsäure in 4% Wasser und 2% Essigsäure enthaltendem Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 753. Spaltet beim Kochen mit Titan(III)-chlorid in Alkohol unter Durchleiten von Kohlendioxyd Brom ab (BLACK, HIRST, MACBETH, *Soc.* **121**, 2533). Liefert mit Chlor in Chloroform Chlorbrommalonsäure-bis-methylamid (W., *Soc.* **121**, 2202).

Chlorbrommalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-C-chlor-C-brom-malonamid $C_5H_8O_2N_2ClBr$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2CClBr$. *B.* Beim Behandeln von Brom- oder Dibrommalonsäure-bis-methylamid in Chloroform mit Chlor (WEST, *Soc.* **121**, 2202). — Prismen (aus Benzol). F: 130°. — Einfluß der Säurekonzentration bei der Reduktion durch Kaliumjodid in Salzsäure bei 25,7°: W., *Soc.* **125**, 712, 720.

Dibrommalonsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-C.C-dibrom-malonamid $C_5H_8O_2N_2Br_2$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2CBr_2$ (H 62). *B.* Aus Malonsäure-bis-methylamid oder Brommalonsäure-bis-methylamid und überschüssigem Brom in heißem Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 366). — F: 161° (BA., WE., WH.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; löslich in Essigester und Aceton; schwer löslich in Kohlenstofftetrachlorid und Benzol; unlöslich in Äther (BA., WE., WH.). — Liefert bei Behandlung mit Kaliumjodid in Eisessig Malonsäure-bis-methylamid (BA., WE., WH., *Soc.* **119**, 360). Einfluß der Säurekonzentration bei der Reduktion durch Kaliumjodid in Salzsäure bei 25,7°: WEST, *Soc.* **125**, 712, 720. Liefert mit Chlor in Chloroform Chlorbrommalonsäure-bis-methylamid (W., *Soc.* **121**, 2202).

Brombernsteinsäure-bis-dimethylamid $C_8H_{15}O_2N_2Br$ = $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Brombernsteinsäure-dichlorid und Dimethylamin in Äther bei —15° (FREUDENBERG, LUCHS, *B.* **61**, 1088). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 79°.

Methylmalonsäure-bis-methylamid, Isobernsteinsäure-bis-methylamid $C_6H_{12}O_2N_2$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2CH \cdot CH_3$ (H 63). *B.* Zur Bildung aus Methylmalonsäure-diäthylester und Methylamin vgl. WEST, *Soc.* **125**, 717. — Liefert mit Dischwefeldichlorid in Benzol eine krystallinische Verbindung $C_{12}H_{22}O_4N_4S_2$ (F: 200°), die vielleicht als Disulfid $[(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C(CH_3)-]_2S_2$ anzusehen ist (NAIK, *Soc.* **119**, 1239).

Methylbrommalonsäure-bis-methylamid, α-Brom-isobernsteinsäure-bis-methylamid $C_6H_{11}O_2N_2Br$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2CBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylmalonsäure-bis-methylamid und Brom in Chloroform auf dem Wasserbad (WEST, *Soc.* **125**, 718). — Nadeln (aus Toluol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Wasser, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol. — Einfluß der Säurekonzentration bei der Reduktion durch Kaliumjodid in Salzsäure bei 25,7° und 30,2°: W., *Soc.* **125**, 720.

Äthylmalonsäure-bis-methylamid $C_7H_{14}O_2N_2 = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot C_2H_5$ (H 63). *B.* Bei zweimaliger Behandlung von Äthylmalonsäure-diäthylester mit 33%iger Methylamin-Lösung bei 130—140° (WEST, *Soc.* **125**, 718). — Nadeln (aus Essigester). F: 176°. Leicht löslich in Aceton und Essigester.

Äthylbrommalonsäure-bis-methylamid $C_7H_{13}O_2N_2Br = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CBr\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylmalonsäure-bis-methylamid mit Brom in Eisessig (WEST, *Soc.* **125**, 719). — Nadeln (aus Benzol). F: 136°. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform und Wasser, löslich in Benzol, schwer löslich in Petroläther. — Reduktion durch Kaliumjodid und Salzsäure bei 30,2° bei verschiedenen Säurekonzentrationen: W., *Soc.* **125**, 720.

α.α'-Dibrom-adipinsäure-bis-methylamid $C_8H_{14}O_2N_2Br_2 = [CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2-]_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei längerem Aufbewahren von höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit 3 Mol Methylamin in Benzol bei Zimmertemperatur und folgendem Erwärmen auf 100° (v. BRAUN, SEEMANN, *B.* **56**, 1841). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214—215°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Propylmalonsäure-bis-methylamid $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei zweimaliger Behandlung von Propylmalonsäure-diäthylester mit 33%iger Methylamin-Lösung bei 130—140° (WEST, *Soc.* **125**, 718). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 171°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Petroläther.

Propylbrommalonsäure-bis-methylamid $C_8H_{15}O_2N_2Br = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CBr\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Propylmalonsäure-bis-methylamid mit Brom in Eisessig (WEST, *Soc.* **125**, 719). — Nadeln (aus Petroläther). F: 106°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Reduktion durch Kaliumjodid und Salzsäure bei 30,2° bei verschiedenen Säurekonzentrationen: W.

Isopropylmalonsäure-bis-methylamid $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei zweimaliger Behandlung von Isopropylmalonsäure-diäthylester mit 33%iger Methylamin-Lösung bei 130—140° (WEST, *Soc.* **125**, 718). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 167°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Alkohol und Petroläther.

Isopropylbrommalonsäure-bis-methylamid $C_8H_{15}O_2N_2Br = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isopropylmalonsäure-bis-methylamid mit Brom in Eisessig (WEST, *Soc.* **125**, 719). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Reduktion durch Kaliumjodid und Salzsäure bei 30,2° bei verschiedenen Säurekonzentrationen: WEST.

Butylmalonsäure-bis-methylamid $C_9H_{18}O_2N_2 = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Butylmalonsäurediäthylester mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (DOX, YODER, *Am. Soc.* **44**, 1578) oder bei 130—140° (WEST, *Soc.* **125**, 719). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 184° (D., Y.), 177° (W.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Petroläther (W.).

Butylbrommalonsäure-bis-methylamid $C_9H_{17}O_2N_2Br = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CBr\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Butylmalonsäure-bis-methylamid mit Brom in Eisessig (WEST, *Soc.* **125**, 719). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reduktion durch Kaliumjodid und Salzsäure bei 30,2° bei verschiedenen Säurekonzentrationen: WEST.

Isobutylmalonsäure-bis-methylamid $C_9H_{18}O_2N_2 = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei zweimaliger Behandlung von Isobutylmalonsäure-diäthylester mit 33%iger Methylamin-Lösung bei 130—140° (WEST, *Soc.* **125**, 719). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 163°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Petroläther.

Isobutylbrommalonsäure-bis-methylamid $C_9H_{17}O_2N_2Br = (CH_3\cdot NH\cdot CO)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutylmalonsäure-bis-methylamid mit Brom in Eisessig (WEST, *Soc.* **125**, 719). — Nadeln (aus Petroläther). F: 111°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reduktion durch Kaliumjodid und Salzsäure bei 30,2° bei verschiedenen Säurekonzentrationen: WEST.

Sebacinsäure-mono-methylamid $C_{11}H_{21}O_3N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Neben ω-Acetamino-pelargonsäure beim Erwärmen von ι-Oximino-undecylsäure mit konz. Schwefelsäure (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2263). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° Sebacinsäure.

Chlorfumarsäure-bis-methylamid $C_6H_9O_2N_2Cl = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Chlorfumarsäure-dichlorid und Natronlauge auf Methylamin-hydrochlorid (CHATTAWAY, PARKES, *Soc.* **125**, 467). — Nadeln (aus Wasser). F: 173°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Methylaminothioformyl-malonsäure-diäthylester, Carbäthoxymalonsäure-äthylester-thiomethylamid $C_9H_{15}O_4NS = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Behandeln von Natriummalonester mit Methylsenföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1457). — Blättchen. F: 49—50°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalien. Bei der Einw. von kalter Natronlauge entsteht das Natriumsalz des nicht näher beschriebenen α-Thiomalonsäure-α-methylamids $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — Die Natriumverbindung ist löslich in kaltem Wasser.

Methylcarbamidsäure $C_2H_5O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CO_2H$ (E I 330). — Methylaminsalz $CH_5N + C_2H_5O_2N$. *B.* Aus Methylamin und Kohlendioxyd in Äther bei 10—15° (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 163).

Methylcarbamidsäure-methylester, Methylurethylan $C_3H_7O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 64; E I 330). *B.* Zur Bildung aus Chlorameisensäuremethylester und Methylaminhydrochlorid in Wasser vgl. BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1916. Aus Methylisocyanat und Diazomethan bei Gegenwart von Triäthylphosphin in Äther (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 1023). — Kp_{10}: 61° (SL., TSCH.). Leicht löslich in Äther (SL., TSCH.). — Liefert beim gelinden Erwärmen mit Carbamidsäurechlorid α-Methyl-allophansäure-methylester (B., J.).

Methylcarbamidsäure-äthylester, Methylurethan $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 64; E I 330). *Darst.* durch Zugabe von Chlorameisensäureäthylester und Natronlauge zu einer 33%igen wäßrigen Methylamin-Lösung und Äther unter Kühlung: HARTMAN, BRETHEN, *Org. Synth.* **12** [1932], 38. — Bei 15,5° lösen sich 69 g in 100 cm³ Wasser (FÜHNER, *B.* **57**, 514). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Heft 9, S. 9. Beschleunigt die Sedimentation einer wäßr. Kaolin-Suspension (RONA, GYÖRGY, *Bio. Z.* **105**, 136). Diffusion durch ausgetrocknete Kollodiummembran gegen Wasser: FUJITA, *Bio. Z.* **170**, 19. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: C., B. — Über die Zersetzung durch salpetrige Säure in wäßr. Lösung vgl. ROSENTHALER, *Bio. Z.* **207**, 300. Liefert mit Chlor in Wasser N-Chlor-N-methyl-urethan (S. 583) (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 388).

Methylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_4H_8O_2NCl = CH_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Umsetzung von Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] mit Methylamin in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442413; *C.* **1927** II, 636; *Frdl.* **15**, 1703; SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 142). — Öl. Erstarrt im Kältegemisch. Kp_{15}: 110—112°. — Geht beim Eintragen in konz. Natronlauge und nachfolgenden Aufbewahren oder Erwärmen auf 90° bis 100° in β-Methylamino-äthylalkohol über.

Methylcarbamidsäure-[γ-chlor-propylester] $C_5H_{10}O_2NCl = CH_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] und Methylamin in Sodalösung unter Eiskühlung (PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 242). — Kp_1: 104,5—106°. D_4^{20}: 1,1821. n_D^{20}: 1,4548. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit 4 Mol alkoh. Kalilauge γ-Methylamino-propylalkohol.

Methylharnstoff $C_2H_6ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 64; E I 331). Zur Konstitution vgl. HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 267. — *B.* Aus Methylamin und Nitroharnstoff in Wasser unter Kühlung (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1797). — Krystallisiert rhombisch-bisphenoidisch (MEISEL bei MARK, *B.* **57**, 1824). Röntgenogramm: MARK, *B.* **57**, 1824. Über den Anteil der CO-Gruppe an der magnetischen Susceptibilität von Methylharnstoff vgl. PASCAL, *C. r.* **182**, 216. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Heft 9, S. 9; vgl. WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 645; *C.* **1929** II, 2053. Diffusion durch pflanzliche Epidermiszellen: C., B., *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Heft 9, S. 6; *C.* **1927** I, 1325; durch Rinder-Erythrocyten: MOND, HOFFMANN, *Pflügers Arch. Physiol.* **219**, 471; *C.* **1928** II, 682. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: C., B., *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Heft 9, S. 10; bei 21°: ROY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 314; *C.* **1928** I, 659. Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: WA., *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 647; *C.* **1929** II, 2053.

Liefert beim Erhitzen mit 40%iger Kalilauge außer Methylamin, Kohlendioxyd und Ammoniak sehr geringe Mengen Cyansäure (BILTZ, KLEIN, *B.* **58**, 2743). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 80—85° entstehen je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen 1-Methyl-5-phenyl-biuret, 3-Methyl-1-phenyl-biuret und N.N′-Diphenyl-harnstoff (BI., BECK, *B.* **58**, 2188; vgl. BI., JELTSCH, *B.* **56**, 1925; GATEWOOD, *Am. Soc.* **47**, 411). — Wird durch Magen- und Sojabohnen-Urease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230). Über das physiologische Verhalten vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig **1930**], S. 1227.

N.N'-Dimethyl-harnstoff $C_3H_8ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (H 65; E I 331). *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit Methylaminhydrochlorid auf 160—170° (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1818). — Krystallisiert rhombisch-bipyramidal (MEISEL bei MARK, *B.* **57**, 1824 Anm. 19). Röntgenogramm: MARK, *B.* **57**, 1825. F: 99,5—100° (D., B.). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Heft 9, S. 9. Diffusion durch Rinder-Erythrocyten: MOND, HOFFMANN, *Pflügers Arch. Physiol.* **219**, 473; *C.* **1928** II, 682. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: C., B.; ROY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 315; *C.* **1928** I, 659. — Einw. von Formaldehyd: VAN LAER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **28**, 387; *C.* **1923** I, 901. Beim Leiten von Cyansäure in eine Lösung von N.N'-Dimethyl-harnstoff in Chloroform entsteht eine Verbindung $C_4H_9O_2N_3$ (Krystalle; F: 189—190°) (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1923). — Wird von Urease nicht gespalten (YI, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30**, 190; *C.* **1920** III, 151; LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230).

d-Glucose-methylureid, N-Methyl-d-glucoseureid $C_8H_{16}O_6N_2 =$ $HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ (Brücke —O— zwischen den beiden CH) bzw. isomere Form (H 66) s. H **31**, 160.

N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 66; E I 331). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte wäßrige Lösung von Acetamid und Behandeln des N-Chlor-acetamid enthaltenden Reaktionsgemischs mit Natronlauge (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2779).

N (oder N')-Chlor-N-methyl-N'-acetyl-harnstoff $C_4H_7O_2N_2Cl = CH_3 \cdot NCl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff in 10%iger Natronlauge (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2781). — Scharf riechendes, blaßgelbes, zähflüssiges Öl.

Oxalsäure-mono-[ω-methyl-ureid], ω-Methyl-oxalursäure $C_4H_6O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ (H 67; E I 331). *B.* Durch Behandlung von Methylparabansäure mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak bei 70° oder mit Kaliumdicarbonat-Lösung (BEHREND, HÄRTEL, *A.* **422**, 84, 109). Aus 5.5-Dibrom-4-oxy-1.4-dimethyl-hydrouracil durch Einw. von alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung (BEH., HÄ., *A.* **422**, 84). Beim Behandeln von 9-Methyl-harnsäureglykol mit Perhydrol unterhalb 30° (SLOTTA, *J. pr.* [2] **110**, 270) oder mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure (BILTZ, SCHAUDER, *J. pr.* [2] **106**, 143; vgl. SL., *J. pr.* [2] **110**, 271). — F: 188° (Zers.) (BEH., HÄ., *A.* **422**, 85). — Bildet beim Kochen der ammoniakalischen Lösung langsam Oxalsäure, bei Anwesenheit löslicher Calciumsalze entsteht sofort Calciumoxalat (BEH., HÄ., *A.* **422**, 86). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid bei 100° Methylparabansäure, bei höherer Temperatur Methylacetylparabansäure, in beiden Fällen außerdem geringe Mengen einer bei 174—175° schmelzenden Verbindung (BEH., HÄ., *A.* **422**, 93). — Ammoniumsalz $NH_4C_4H_5O_4N_2$. Krystallographisches: BEH., HÄ., *A.* **422**, 85. F: 215° (korr.; Zers.) (SL., *J. pr.* [2] **110**, 270). — Silbersalz. Nadeln (BEH., HÄ., *A.* **422**, 85).

ω-Methyl-oxalursäure-äthylester $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 331). *B.* Zur Bildung aus dem Silbersalz der Säure durch Einw. von Äthyljodid in Benzol vgl. BEHREND, HÄRTEL, *A.* **422**, 85. — Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entstehen neben anderen Produkten Methylacetylparabansäure und Methylparabansäure; diese beiden Verbindungen bilden sich auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid neben Acetyloxamäthan (BEH., HÄ., *A.* **422**, 103).

N-Methyl-N'-carbomethoxy-harnstoff, γ-Methyl-allophansäure-methylester $C_4H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 332). *B.* Beim Erhitzen von Methylharnstoff mit Kohlensäuredimethylester in Natriummethylat-Lösung (E. MERCK, D. R. P. 427417; *C.* **1926** II, 1098; *Frdl.* **15**, 1710) oder mit Chlorameisensäuremethylester (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1915). Zur Bildung aus N-Brom-acetamid-natrium nach MAUGUIN (*A. ch.* [8] **22** [1911], 326) vgl. B., J., *B.* **56**, 1916. — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak 1-Methyl-biuret, beim Erhitzen mit wäßr. Dimethylamin-Lösung auf 100° oder besser mit alkoh. Dimethylamin-Lösung auf 120° N.N-Dimethyl-harnstoff (B., J., *B.* **56**, 1918).

N-Methyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, γ-Methyl-allophansäure-äthylester $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 332). *B.* Beim Erhitzen von Methylharnstoff und Kohlensäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf 80° (E. MERCK, D. R. P. 427417; *C.* **1926** II, 1098; *Frdl.* **15**, 1710). — Krystalle. F: 136—137°.

1-Methyl-biuret $C_3H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 67). *B.* Beim Erhitzen von Allophansäure-methylester oder -äthylester mit wäßriger 33%iger Methylamin-Lösung oder von γ-Methyl-allophansäure-methylester mit Ammoniak auf 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1918). Beim Erwärmen von Methylamin mit 1-Nitro-biuret und Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). Aus Harnstoff und Methylisocyanat im Rohr bei 100° (BI., JE.). Aus 3-Methyl-allantoxaidin (Syst. Nr. 3614) beim Kochen mit 5%iger Salzsäure (BI., HANISCH,

J. pr. [2] **112**, 153). Neben anderen Produkten beim Behandeln von 5-Oxy-3-methyl-hydantoin-carbonsäure-(1)-amid mit Barytwasser (BI., KRZIKALLA, *A.* **457**, 175). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 169° (BI., KRZ., *A.* **457**, 177), 167—168° (BI., JE., *B.* **56**, 1918), 166,5—167° (DA., BL.). 100 Tle. siedendes Wasser lösen ca. 23 Tle.; ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Essigester, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther (BI., KR.; vgl. BI., JE.). — Beim Einleiten von Stickoxyden in die wäßr. Lösung entsteht 1-Nitroso-1-methyl-biuret (BI., JE., *B.* **56**, 1919). Liefert mit Acetylchlorid bei 100° 1-Methyl-1(oder 5)-acetyl-biuret (S. 577) (BI., JE., *B.* **56**, 1919).

1.5-Dimethyl-biuret $C_4H_9O_2N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Methyl-allophansäure-methylester und wäßriger 33%iger Methylamin-Lösung auf dem Wasserbad oder besser beim 2—3-stündigen Erhitzen von Methylharnstoff und Methylisocyanat auf 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1921). — Prismen (aus Alkohol). F: 162—163°. Sehr leicht löslich in Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol und Aceton, löslich in Benzol und Essigester, kaum löslich in Äther und Petroläther. — Bei tropfenweiser Zugabe von verd. Schwefelsäure zu einer wäßr. Lösung von 1.5-Dimethyl-biuret und Natriumnitrit unter Kühlung entsteht 1-Nitroso-1.5-dimethyl-biuret; beim Einleiten von Stickoxyden in die wäßr. Lösung des 1.5-Dimethyl-biurets unter Kühlung bildet sich Dinitroso-1.5-dimethyl-biuret. Gibt keine Biuretreaktion.

1-Methyl-1(oder 5)-acetyl-biuret $C_5H_9O_3N_3$ = $CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ s. S. 577.

N-Methyl-N'-cyan-harnstoff, Methylaminoformyl-cyanamid $C_3H_5ON_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ bzw. desmotrope Form. *B.* Man leitet Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in eine Suspension von Bis-methylaminoformyl-cyanamid in Methanol, bis eben Lösung eintritt (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 143). — Nadeln (aus Alkohol), die sich bei 122° zersetzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aceton. — Gibt beim Kochen mit Kupfersulfat-Lösung eine grüne Fällung. — Das Silbersalz ist schwer löslich in Salpetersäure.

N-Methyl-N'-guanyl-harnstoff, Methylaminoformyl-guanidin, Methyl-dicyan-diamidin $C_3H_8ON_4$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(NH_2){:}NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von Bis-methylaminoformyl-cyanamid in Methanol (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 142). — Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich bei 165°. Leicht lsölich in Wasser, löslich in Alkohol, kaum löslich in Aceton und Essigester.

N-Methylaminoformyl-N'-cyan-guanidin $C_4H_7ON_5$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot CN$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch kurzes Kochen von N.N'-Bis-methylaminoformyl-N-cyan-guanidin mit Wasser (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 143). — Mikrokrystalliner Niederschlag. Zersetzt sich bei 320—325°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in organischen Lösungsmitteln.

Methylaminoformyl-thioharnstoff, Thioallophansäure-methylamid, 1-Methyl-4-thio-biuret $C_3H_7ON_3S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form (H 68). *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension von Bis-methylaminoformyl-cyanamid in Methanol bis zur Lösung und folgenden kurzen Aufkochen unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 141). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 198°.

Bis-methylaminoformyl-cyanamid, 1.5-Dimethyl-3-cyan-biuret $C_5H_8O_2N_4$ = $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2N \cdot CN$. *B.* Aus Methylisocyanat und Cyanamid bei Gegenwart von Triäthylphosphin in Äther (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 141). — Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich bei 124° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, kaum löslich in Benzol. — Gibt beim Kochen in Essigester N.N'-Bis-methylaminoformyl-N-cyan-guanidin und Methylisocyanat; bei Gegenwart einiger Tropfen Triäthylphosphin entsteht bei dieser Reaktion Methyl-methylaminoformyl-ammelin $HN{:}C{<}\begin{matrix}NH \cdot C({:}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3)\\NH \text{———————} CO\end{matrix}{>}N \cdot CH_3$. Die Suspension in Methanol liefert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur bis zur Lösung N-Methyl-N'-cyan-harnstoff; bei folgendem kurzen Aufkochen unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht 1-Methyl-4-thio-biuret. Bei der Einw. von Ammoniak in Methanol bildet sich N-Methyl-N'-guanyl-harnstoff, bei der Einw. von Hydrazinhydrat in Methanol N.N'-Bis-methylaminoformyl-hydrazin, bei der Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure in wäßr. Essigsäure 4-[ω-Methyl-ureido]-tetrazol. Liefert beim Behandeln mit äther. Diazomethan-Lösung geringe Mengen N.N'-Dimethyl-N'-cyanharnstoff.

N.N'-Bis-methylaminoformyl-N-cyan-guanidin $C_6H_{10}O_2N_6$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CN) \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Bis-methylaminoformylcyanamid in Essigester (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 143). — Körnig. Sintert von 190° an, schmilzt unter Zersetzung bei 280—285°. Sehr schwer löslich in Essigester, Aceton,

Benzol und Alkohol. — Liefert bei kurzem Kochen mit Wasser N-Methylaminoformyl-N'-cyan-guanidin. Gibt beim Kochen mit 2 n-Salzsäure oder Natronlauge Methyl-ammelin $HN:C<\substack{NH\cdot C(:NH) \\ NH\text{———}CO}>N\cdot CH_3$.

N-Methyl-N'-[carbomethoxy-methylen]-harnstoff, N-Methyl-dehydrohydantoinsäure-methylester $C_5H_8O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Dehydrohydantoinsäure (S. 388) mit Diazomethan-Lösung (BILTZ, KOBEL, *B.* **54**, 1816). — Amorphes, sehr hygroskopisches Pulver. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch. — Spaltet bei der Einw. von Natronlauge Methylamin ab.

N-Methyl-N'-sulfoacetyl-harnstoff, Sulfoessigsäure-[ω-methyl-ureid] $C_4H_8O_5N_2S = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. Das Kaliumsalz bildet sich beim Behandeln von N-Methyl-N'-chloracetyl-harnstoff mit Kaliumsulfit in verd. Alkohol (ANDREASCH, *M.* **43**, 487). — Das Kaliumsalz entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 338). — $KC_4H_7O_5N_2S + H_2O$. Nadeln. Wird bei 120—125° wasserfrei (A.).

Methylcyanamid bzw. **Methylcarbodiimid** $C_2H_4N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CN$ bzw. $CH_3\cdot N:C:NH$ (H 68). Über Bildung bei der Einw. von Dimethylsulfat auf wäßr. Lösungen von Mononatriumcyanamid und Umsetzungen des erhaltenen Methylcyanamids vgl. TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1468.

Methylguanidin $C_2H_7N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. $CH_3\cdot N:C(NH_2)_2$ (H 68; E I 332). *V.* Literatur über Vorkommen: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und NewYork 1940], S. 298, 322. Konnte entgegen den Beobachtungen von BRIEGER (Untersuchungen über Ptomaine, 3. Tl. [Berlin 1886], S. 34) aus faulendem Fleisch nicht erhalten werden (TIEGS, *Austral. J. Biol. med. Sci.* **1** [1924], 95). Methylguanidin findet sich im Muskelgewebe des Rindes (KOMAROW, *Bio. Z.* **211**, 333, 343, 346; vgl. dagegen TIE.). Zum Vorkommen im Harn vgl. TIE.; WHITE, *J. biol. Chem.* **71**, 425; KUEN, *Bio. Z.* **187**, 302, 306; WEBER, *J. biol. Chem.* **78**, 467; ANDES, MYERS, *J. biol. Chem.* **118** [1937], 144; vgl. a. LINNEWEH, *H.* **181**, 52. — Die nachfolgenden Angaben über das Vorkommen von Methylguanidin im tierischen und menschlichen Organismus sind unsicher, weil Methylguanidin aus Kreatin oder Kreatinin durch oxydative Einw. von zur Fällung benutztem Quecksilber(II)-salz oder Silberoxyd entstehen kann (Literaturzitate s. E I 332): Im Fleisch des Bonitofisches (Katsuwonus pelamis Kishinouye) (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* 7, 10; *C.* **1925** I, 1091), des Neunauges (Petromyzon fluviatilis L.) (FLÖSSNER, KUTSCHER, *Z. Biol.* **82**, 303; *C.* **1925** I, 1217) und des Störs (Acipenser sturio) (FL., KU., *Z. Biol.* **81**, 306; *C.* **1924** II, 1811). In den Muskeln der Riesenschlangen Python moturus und Python reticulatus (KEIL, LINNEWEH, POLLER, *Z. Biol.* **86**, 195; *C.* **1927** II, 1483). In nach dem Verfahren von MORGAN-DEVEL konserviertem Fleisch (SMORODINZEW, ADOWA, *H.* **135**, 44). In den Muskeln des Schweines (SM., *H.* **123**, 117) und des Hundes (SM., AD., *H.* **160**, 193; **181**, 79). Im Stierhoden (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **82**, 578; *C.* **1925** II, 660). Im Fruchtwasser des Rindes (REINWEIN, HEINLEIN, *Z. Biol.* **81**, 286; *C.* **1924** II, 1698). In der Kuhmilch (MÜ., *Z. Biol.* **84**, 554; *C.* **1926** II, 1157). Im menschlichen Harn bei Cystinurie (HOPPE-SEYLER, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **153**, 329; *C.* **1927** I, 1194), bei fortgeschrittener Lungentuberkulose (REI., *Dtsch. Arch. klin. Med.* **144**, 39; *C.* **1925** I, 107), bei perniziöser Anämie (REI., THIELMANN, *Ar. Pth.* **103**, 119; *C.* **1924** II, 1814) und bei parathyreopriver Tetanie (KÜHNAU, *Ar. Pth.* **110**, 85; *C.* **1926** II, 2077; vgl. dagegen KUEN, *Bio. Z.* **187**, 288, 302).

B. In geringer Menge aus Nitroguanidin und wäßr. Methylamin-Lösung bei 100° (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 441; *C.* **1927** I, 2296). Durch Kochen von N-Methyl-N'.N''-diacetyl-guanidin mit verd. Salzsäure (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **173**, 81). In sehr geringer Menge beim Behandeln von Kreatinin-Lösungen mit Tierkohle (WEBER, *J. biol. Chem.* **78**, 468). — *Darst.* Man erhitzt Mononatriumcyanamid und Methylamin-hydrochlorid in wenig Wasser im Autoklaven auf 60—80° (KUEN, *Bio. Z.* **187**, 305) oder am Rückflußkühler zum gelinden Sieden (FROMM, *A.* **442**, 149). Durch Erhitzen von Dicyandiamid mit Methylamin-hydrochlorid auf höchstens 180° (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1793; PHILIPPI, MORSCH, *B.* **60**, 2120; TRAUBE, GORNIAK, *Z. ang. Ch.* **42**, 380). Durch Behandeln von Salzen des S-Methyl-isothioharnstoffs mit Methylamin in Wasser (PHILLIPS, CLARKE, *Am. Soc.* **45**, 1756; SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 158 Anm.; LECHER, *A.* **455**, 157).

Methylguanidin liefert in alkoh. Lösung mit Äthylacetat N-Methyl-N'-acetyl-guanidin, mit Äthylbenzoat N-Methyl-N'-benzoyl-guanidin (Syst. Nr. 920), mit Diäthyloxalat 1-Methyl-parabansäure-imid-(2) (Syst. Nr. 3614), mit Natrium-cyanessigester 1-Methyl-barbitursäure-diimid-(2.6) (Syst. Nr. 3615) (TRAUBE, GORNIAK, *Z. ang. Ch.* **42**, 381). Das Hydrojodid gibt beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung auf 130° N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (SCHENCK, *H.* **150**, 129). Über die Einw. von Glycinäthylester vgl. ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **180**, 83. — Über die physiologische Wirkung vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoff-

chemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1246; M. GUGGENHEIM. Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel-NewYork 1940], S. 300, 307; vgl. ferner KOMAROW, *Bio. Z.* **147**, 222; v. GRAEVENITZ, *Ar. Pth.* **105**, 280; *C.* **1925** II, 67; ALLES, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 258, 273; *C.* **1926** II, 2084; MAJOR, *Bl. Johns Hopkins Hosp.* **39**, 215; *C.* **1927** I, 475; KUMAGAI, KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 25; *C.* **1928** I, 2843. Steigert den Blutdruck (MA., STEPHENSON, *Bl. Johns Hopkins Hosp.* **35**, 140; *C.* **1925** I, 2095; MA., *Am. J. med. Sci.* **170**, 228; *C.* **1926** II, 263). Wirkung auf die Magensaft-Sekretion: KORCHOW, *Bio. Z.* **190**, 190; auf die Pankreas- und Gallensekretion: KRIMBERG, KOMAROW, *Bio. Z.* **176**, 73.

Methylguanidin wird aus Silbernitrat enthaltender saurer Lösung quantitativ gefällt, wenn man mit Barytwasser gegen Thymolphthalein alkalisch macht (KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **110**, 244). Zur Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure vgl. ELLIS, *Biochem. J.* **22**. 357. Gibt mit einer alkal. Lösung von α-Naphthol und Natriumhypochlorit eine intensiv rote Färbung (POLLER, *B.* **59**, 1928); Nachweis und annähernde colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Reaktion: KUEN, *Bio. Z.* **187**, 298; vgl. KOMAROW, *Bio. Z.* **211**, 336. Methylguanidin läßt sich bestimmen durch die Rotorange-Färbung bei der Behandlung mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium und Kaliumferricyanid in Natronlauge (WEBER, *J. biol. Chem.* **78**, 468; vgl. ELLIS, *Biochem. J.* **22**, 355). Ältere Ausführungsformen verwenden zur colorimetrischen Bestimmung die Rotfärbung von Methylguanidin mit einer durch Aufbewahren an Licht und Luft gealterten alkal. Lösung von Nitroprussidnatrium (TIEGS, *Austral. J. Biol. med. Sci.* **1**, 94; *C.* **1926** II, 3103; vgl. KUEN, *Bio. Z.* **187**, 297; KOMAROW, *Bio. Z.* **211**, 338) oder mit einer alkal. Lösung von Nitroprussidnatrium, Kaliumferrocyanid und Wasserstoffperoxyd (MARSTON, *Austral. J. Biol. med. Sci.* **1**, 100; *C.* **1926** II, 3103; PFIFFNER, MYERS, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **23**, 830; *C.* **1927** I, 2457; vgl. SMORODINZEW, ADOWA, *H.* **182**, 260). Über Bestimmung im Harn als Pikrat vgl. GREENWALD, *J. biol. Chem.* **59**, 333; *Biochem. J.* **20**, 665; *Quart. J. exp. Physiol.* **16**, 349; *C.* **1927** II, 2322; SHARPE, *Biochem. J.* **19**, 168; WHITE, *J. biol. Chem.* **71**, 425; KUEN, *Bio. Z.* **187**, 288. Zur Bestimmung neben Kreatinin mit Hilfe von Pikrolonsäure vgl. KUEN, *Bio. Z.* **187**, 291; vgl. a. KOMAROW, *Bio. Z.* **211**, 336.

$C_2H_7N_3 + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol) (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1793; vgl. FROMM, *A.* **442**, 149). — $2C_2H_7N_3 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 239—240° (PHILLIPS, CLARKE, *Am. Soc.* **45**, 1756), 238° (TRAUBE, GORNIAK, *Z. ang. Ch.* **42**, 380). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (T., G.). — Nitrit. Prismen. F: 150°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (T., G.). — $C_2H_7N_3 + HNO_3$. Blätter (aus verd. Alkohol + Äther). F: 151° (korr.) (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **173**, 81), 149—150° (PH., CL.), 148—149° (T., G.). — $C_2H_7N + HAuCl_4$. F: 200—204° (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **153**, 158 Anm.). — $2C_2H_7N + H_2PtCl_6$. F: 190—192° (Zers.) (SCH., K., *H.* **153**, 158 Anm.; *B.* **60**, 2412), 175° (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1793; PHILIPPI, MORSCH, *B.* **60**, 2121). — Formiat $C_2H_7N_3 + CH_2O_2$. Krystalle. F: 122° (T., G.). — Trithiocarbonat $2C_2H_7N_3 + CH_2S_3$. *B.* Beim Erhitzen von Methylguanidin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Alkohol auf 100° (STRACK, *H.* **180**, 201, 209). Gelbrote Krystalle. F: 153°.

Pikrat $C_2H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 201,5° (GULEWITSCH, *H.* **47** [1906], 474; SMORODINZEW, *H.* **123**, 120; KOMAROW, *Bio. Z.* **211**, 330 Anm., 349; LECHER, *A.* **455**, 147, 157). — Pikrolonat $C_2H_7N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 291° (WHEELER, JAMIESON, *J. biol. Chem.* **4** [1908], 115), bei 270° (KOMAROW, *Bio. Z.* **211**, 342).

N.N'-Dimethyl-guanidin $C_3H_9N_3 = (CH_3 \cdot NH)_2C{:}NH$ bzw. desmotrope Form (H 69; E I 332). *B.* Beim Erhitzen von S.N.N-Trimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid mit alkoh. Methylamin-Lösung, neben anderen Produkten (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **153**, 164). — Das Hydrojodid liefert beim Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung auf 125—130° N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (SCH., *H.* **150**, 128). — Physiologisches Verhalten: v. GRAEVENITZ, *Ar. Pth.* **105**, 284; *C.* **1925** II, 67. — Gibt mit einer alkal. Lösung von α-Naphthol und Natriumhypochlorit eine rote Färbung (POLLER, *B.* **59**, 1928).

N-Methyl-N'-acetyl-guanidin $C_4H_9ON_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Methylguanidin und Äthylacetat in alkoh. Lösung (TRAUBE, GORNIAK, *Z. ang. Ch.* **42**, 381). Bei der Oxydation von N[3]-Acetyl-5-benzal-kreatinin (Syst. Nr. 3592) mit Natriumpermanganat (GREENWALD, *Am. Soc.* **47**, 1448). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172° (TR., GO.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit stark alkalischer Reaktion, schwerer in Äthylacetat (TR., GO.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Dimethylacetoguanamin (Syst. Nr. 3888) über (TR., GO.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 172° (TR., GO.). — Pikrat $C_4H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 160—162° (GR.).

N-Methyl-N'.N''-diacetyl-guanidin $C_6H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH_3){:}N \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Umsetzung von Triacetylanhydroarginin $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C({:}N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CH_2}{CO \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)}{>}CH_2$ (Syst. Nr. 3427) mit Methyl-

amin in Äther bei 20°, neben anderen Produkten (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **173**, 80). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88°. Sublimiert im Hochvakuum bei 50—60° in Tafeln. — Die Acetylreste werden durch Kochen mit verd. Salzsäure abgespalten.

N-Methyl-N'-aminoformyl-guanidin, [Methyl-guanyl]-harnstoff $C_3H_8ON_4$ = $CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Cyanharnstoff und Methylamin in Alkohol bei 100° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1393). — $2C_3H_8ON_4 + H_2SO_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 228—230° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

1-Methyl-biguanid, N-Methyl-N'-guanyl-guanidin $C_3H_9N_5$ = $CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form (H 70; E I 333). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dicyandiamid und Methylamin-hydrochlorid auf 180° (PHILIPPI, MORSCH, *B.* **60**, 2121). — Wirkung des Sulfats auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 294; *C.* **1929** II, 1938. — Pikrat $C_3H_9N_5 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 267—268° (PH., M.).

1.5-Dimethyl-biguanid $C_4H_{11}N_5$ = $CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumdicyanamid und Methylamin-hydrochlorid bei 130° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1394). — Wirkung des sauren Sulfats auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 294; *C.* **1929** II, 1938. — $C_4H_{11}N_5 + H_2SO_4$. Zersetzt sich bei 200°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SL., TSCH.). — Kupferkomplexsalz. Rot, unlöslich in Natronlauge (SL., TSCH.).

N.N'-Bis-methylaminoformyl-hydrazin, Hydrazodicarbonsäure-bis-methylamid, 1.6-Dimethyl-hydrazodicarbonamid $C_4H_{10}O_2N_4$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Bis-methylaminoformyl-cyanamid auf eine Lösung von Hydrazinhydrat in Methanol (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 142). Aus Azodicarbonsäure-bis-methylamid durch Erhitzen mit Anilin auf 115—120° oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme wäßrige Lösung (COOPER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1895). — Mikrokrystallines Pulver (aus Eisessig) (C., I.); Blättchen (aus Wasser) (S., TSCH.). F: 247° (C., I.); zersetzt sich bei 270° (S., TSCH.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol (S., TSCH.).

Azodicarbonsäure-bis-methylamid $C_4H_8O_2N_4$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Methylamin in Methanol auf Azodicarbonsäurediäthylester in Äther (COOPER, INGOLD, *Soc.* **1926**, 1895). — Gelbe Nadeln (aus Essigester), hellgelbes Pulver (aus Methanol). F: 170° (Zers.) (C., I.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Essigester und 50%iger Essigsäure, schwer in Chloroform, unlöslich in Eisessig, Benzol und Ligroin (C., I.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 115—120° oder beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme wäßrige Lösung Hydrazodicarbonsäure-bis-methylamid (C., I.). Addiert sich an α-Naphthylamin in siedendem Alkohol unter Bildung von 1.6-Dimethyl-3-[4-amino-naphthyl-(1)]-hydrazodicarbonamid; reagiert analog mit β-Naphthylamin (DIELS, *A.* **429**, 9, 45).

N'-Nitro-N-methyl-guanidin $C_2H_6O_2N_4$ = $CH_3\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Nitroguanidin und Methylamin in Wasser bei 60—70° (DAVIS, ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 449; *C.* **1927** I, 2295; vgl. D., LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304). — Prismen (aus Alkohol). F: 160,5—161° (D., A.). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Methylamin (D., A.).

Methylthiocarbamidsäure C_2H_5ONS = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot SH$ (H 70). Zur Bildung aus Kohlenoxysulfid und Methylamin in Alkohol vgl. KALLENBERG, *B.* **56**, 320. — Das Kaliumsalz liefert beim Behandeln mit dem Dinatriumsalz der l(—)-Brombernsteinsäure in Wasser unterhalb 0° rechtsdrehende S-Methylaminoformyl-thioäpfelsäure (K., *B.* **56**, 325).

[Methylaminoformyl-mercapto]-bernsteinsäure, S-Methylaminoformyl-thioäpfelsäure $C_6H_9O_5NS$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Umsetzung des Dinatriumsalzes der l(—)-Brombernsteinsäure mit dem Kaliumsalz der Methylthiocarbamidsäure in Wasser unterhalb 0° (KALLENBERG, *B.* **56**, 325). — Krystalle (aus Essigester + Benzol). F: 114—116° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol. $[\alpha]_D$: +99,2° (Alkohol; c = 1,7). Liefert mit kalter konzentrierter Salzsäure rechtsdrehende 2.4-Dioxo-3-methyl-thiazolidin-essigsäure-(5).

b) Inaktive Form. *B.* Durch Umsetzung des Dinatriumsalzes der inaktiven Brombernsteinsäure mit dem Kaliumsalz der Methylthiocarbamidsäure in Wasser unterhalb 0° (KALLENBERG, *B.* **56**, 326). Aus rechtsdrehender 2.4-Dioxo-3-methyl-thiazolidin-essigsäure-(5) durch Behandlung mit Alkali (K.). — Krystalle (aus Essigester). F: 135—136° (Zers.). Liefert mit kalter konzentrierter Salzsäure inakt. 2.4-Dioxo-3-methyl-thiazolidin-essigsäure-(5).

Methylthioharnstoff $C_2H_6N_2S$ = $CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 70; E I 333). Abspaltung von Stickstoff durch Natriumhypobromit: CORDIER, *M.* **47**, 329, 336. Liefert mit Chlorpikrin in Alkohol eine Verbindung $C_4H_{11}N_4ClS$ (Krystalle; F: 222°) (RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 327).

N.N'-Dimethyl-thioharnstoff $C_3H_8N_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (H 70; E I 333). Bei der Einw. von Quecksilberoxyd und wasserfreiem Natriumsulfat in Äther entsteht Carbobismethylimid (LECHER, *A.* **445**, 54).

S.N-Dimethyl-isothioharnstoff $C_3H_8N_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3)$:NH bzw. desmotrope Form (E I 334). Das Hydrojodid liefert mit Dekamethylendiamin in Alkohol bei 40—45° Dekamethylen-bis-methylguanidin (S. 712) (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 481925; *C.* **1929** II, 2937; *Frdl.* **16**, 2512).

N-Methyl-S-äthyl-N'-guanyl-isothioharnstoff $C_5H_{12}N_4S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot C(S \cdot C_2H_5)$:N·C($NH_2$):NH bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus N-Methyl-N'-guanyl-thioharnstoff und Äthylbromid in siedendem Alkohol (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1395). — Das Hydrobromid gibt mit wäßr. Methylamin-Lösung 1.2-Dimethyl-biguanid-hydrobromid und Äthylmercaptan, mit Dimethylamin in Wasser 1.1.2-Trimethyl-biguanid. — $C_5H_{12}N_4S$ + HBr. Prismen (aus Alkohol). F: 173—175° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Methyl-S-acetonyl-isothioharnstoff, Rhodanacetonmethylamin $C_5H_{10}ON_2S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Rhodanaceton und Methylamin in Äther (HANTZSCH, *B.* **61**, 1784). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 77°. — Geht beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit verd. Salzsäure, in 2-Methylamino-4-methyl-thiazol über.

4-Methyl-thiosemicarbazid $C_2H_7N_3S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ (H 72). Liefert bei der Kondensation mit ω-Brom-acetophenon in alkoh. Lösung 2-Methylimino-5-phenyl-2.3-dihydro-1.3.4-thiodiazin und als Isopropylidenderivat isoliertes 3-Methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-hydrazon (BOSE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 110; *C.* **1926** I, 1199).

Aceton-[4-methyl-thiosemicarbazon] $C_5H_{11}N_3S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Methyl-thiosemicarbazid mit Aceton (BOSE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 112; *C.* **1926** I, 1199). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118°. — Liefert mit ω-Brom-acetophenon in siedendem Aceton 3-Methyl-4-phenyl-thiazolon-(2)-isopropylidenhydrazon.

Hydrazin-N-carbonsäureamid-N'-thiocarbonsäuremethylamid, 4-Methyl-1-aminoformyl-thiosemicarbazid, 1-Methyl-2-thio-hydrazodicarbonamid $C_3H_8ON_4S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Semicarbazidhydrochlorid in Sodalösung und Methylsenföl in Alkohol (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 102; *C.* **1929** I, 2781). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid 5-Oxo-2-methylimino-3-acetyl-1.3.4-thiodiazolidin.

Methylthiocarbamidsäureazid $C_2H_4N_4S$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot N_3$ (E I 334). Gibt beim Erhitzen mit Stickstoffwasserstoffsäure in Wasser 1-Methyl-5-amino-tetrazol (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** I, 103).

Methyldithiocarbamidsäure $C_2H_5NS_2$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS_2H$ (H 72). — $NaC_2H_4NS_2$ + 2,5H_2O. Verliert bei 130° Wasser (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 467). — $Co(C_2H_4NS_2)_3$. F: 182—184°. Wenig beständig. Konnte nicht krystallisiert erhalten werden. — $Ni(C_2H_4NS_2)_2$. Krystallisiert besonders gut mit 2,5 Mol Aceton.

Äthylester $C_4H_9NS_2$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Methylaminsalz der Methyldithiocarbamidsäure und Äthyljodid (LECHER, *A.* **445**, 52; vgl. DELÉPINE, *Bl.* [3] **27** [1902], 813; *A. ch.* [7] **29** [1903], 103). — Krystalle, die schwach nach Senföl und Mercaptan riechen. F: 30—32°; Kp_2: 103—104° (L.).

Bis-[methylamino-thioformyl]-disulfid, N.N'-Dimethyl-thiuramdisulfid $C_4H_8N_2S_4$ = $[CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot S-]_2$ (H 72). Vulkanisationsbeschleunigende Wirkung in Gegenwart und Abwesenheit von Zinkoxyd: TWISS, BRAZIER, THOMAS, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 86 T; *C.* **1922** IV, 53.

Dimethylcarbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-dimethylamid C_3H_6ONCl = $(CH_3)_2N \cdot COCl$ (H 73). Zur Bildung nach HANTZSCH, SAUER (*A.* **299** [1898], 85) vgl. STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 201.

N.N-Dimethyl-harnstoff $C_3H_8ON_2$ = $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ (H 73; E I 334). *B.* Aus Dimethylamin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1798). Beim Erhitzen von γ-Methyl-allophansäure-methylester mit wäßr. Dimethylamin-Lösung auf 100° oder besser mit alkoh. Dimethylamin-Lösung auf 120° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1920). — Verteilung zwischen Wasser und Äther sowie Wasser und Olivenöl: WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 645; *C.* **1929** II, 2053. Bewegung auf Wasseroberflächen: ZAHN, *R.* **45**, 790. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: WARBURG, *Bio. Z.* **119**, 158; WATZ., *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 647; *C.* **1929** II, 2053. — Stickstoff-Abspaltung bei Einw. von salpetriger Säure: BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1961. Liefert beim Verschmelzen mit N.N-Diphenyl-hydrazin bei 185° 1.1.5.5-Tetraphenyl-carbohydrazid (FEIGL, *M.* **45**, 119 Anm. 1). — Wird durch Urease aus den Samen von Robinia pseudacacia unter Bildung von Dimethylamin gespalten

(YI, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30**, 189; *C.* **1920** III, 151); Magen- und Sojabohnenurease wirken nicht ein (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230).

Tetramethylharnstoff $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ (H 74; E I 335). *B.* Neben Dimethylamin bei der Spaltung von Hexamethylguanidiniumhydroxyd (S. 580) in wäßr. Lösung langsam bei Zimmertemperatur, rascher beim Erhitzen (LECHER, GRAF, *A.* **438**, 165). Neben Methylmercaptan bei der Zersetzung von Pentamethylthiuroniumhydroxyd (S. 580) in wäßr. Lösung (L., HEUCK, *A.* **438**, 184).

N.N-Dimethyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, γ.γ-Dimethyl-allophansäure-äthylester $C_6H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-harnstoff mit Kohlensäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf 80° (E. MERCK, D.R.P. 427417; *C.* **1926** II, 1098; *Frdl.* **15**, 1710). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 77—80°.

1.1-Dimethyl-biuret $C_4H_9O_2N_3 = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dimethylamin mit Nitrobiuret und Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Nadeln (aus Wasser). F: 141—141,5°.

Dimethylcarbamidsäure-nitril, Dimethylcyanamid $C_3H_6N_2 = (CH_3)_2N\cdot CN$ (H 74; E I 335). *B.* Zur Bildung beim Behandeln von Mononatriumcyanamid mit Methyljodid und Methanol vgl. TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1466. Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Bromcyan mit 1.4-Bis-dimethylamino-buten-(2) (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3553), Dimethyl-[2-chlor-benzyl]-amin, Dimethyl-[4-jod-benzyl]-amin (v. B., KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 272, 276) oder Dimethyl-[naphthyl-(1 oder 2)-methyl]-amin (v. B., MOLDAENKE, *B.* **56**, 2169). — Beim Aufbewahren mit Ammoniumchlorid und alkoholisch-wäßriger Ammoniak-Lösung im Rohr entsteht N.N-Dimethyl-guanidin; reagiert analog mit Äthylamin (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 171). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther N.N-Dimethyl-benzamidin, mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther N.N-Dimethyl-phenacetamidin, Toluol und Phenylmalonsäuredinitril (VUYLSTEKE, *Bl. Acad. Belg.* [5] **12**, 535, 539; *C.* **1927** I, 888). Einw. von Äthylmagnesiumbromid: V., *Bl. Acad. Belg.* [5] **12**, 544; *C.* **1927** I, 888. — Giftwirkung auf Tiere: HESSE, *Z. exp. Med.* **26**, 350; *C.* **1922** I, 1150.

N.N-Dimethyl-guanidin $C_3H_9N_3 = (CH_3)_2N\cdot C(NH_2){:}NH$ (H 75; E I 335). *V.* Zum Vorkommen im Harn vgl. MAJOR, *Bl. Johns Hopkins Hosp.* **36** [1925], 357; *C.* **1926** I, 428; KÜHNAU, *Ar. Pth.* **110**, 85; *C.* **1926** II, 2077; WHITE, *J. biol. Chem.* **71**, 420, 424; KUEN, *Bio. Z.* **187**, 302; ANDES, MYERS, *J. biol. Chem.* **118** [1937], 144. Das von LEIBFREID (*H.* **139**, 82) angegebene Vorkommen in Stierhoden konnte H. MÜLLER (*Z. Biol.* **82**, 576; *C.* **1925** II, 660) nicht bestätigen. — *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dicyandiamid mit Dimethylamin-hydrochlorid auf 180° (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1792). Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat mit Dimethylamin in Wasser (PHILLIPS, CLARKE, *Am. Soc.* **45**, 1756). Beim Aufbewahren von Dimethylcyanamid mit Ammoniumchlorid und alkoholisch-wäßrigem Ammoniak im Rohr (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 171). Beim Stehenlassen von methylschwefelsaurem S.N.N-Trimethyl-isothioharnstoff mit wäßr. Ammoniak (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **153**, 156).

Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt gegen 144° unter Gasentwicklung, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 172° (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **180**, 82). — Über die Einw. von Glycinäthylester vgl. A., S. — Über physiologische Wirkung vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1249; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 299, 307, 323; vgl. ferner FRANK, STERN, NOTHMANN, *Z. exp. Med.* **24**, 341, 360; *C.* **1921** III, 1213; v. GRAEVENITZ, *Ar. Pth.* **105**, 282; *C.* **1925** II, 67; ALLES, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 259, 273; *C.* **1926** II, 2084. Steigert den Blutdruck (MAJOR, STEPHENSON, *Bl. Johns Hopkins Hosp.* **35**, 186; *C.* **1925** I, 2095).

Zur Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure vgl. ELLIS, *Biochem. J.* **22**, 357. Gibt mit einer alkal. Lösung von α-Naphthol und Natriumhypochlorit eine intensiv rote Färbung; Nachweis und annähernde colorimetrische Bestimmung auf Grund dieser Reaktion: KUEN, *Bio. Z.* **187**, 298; vgl. KOMAROW, *Bio. Z.* **211**, 336. Läßt sich bestimmen durch die Rotorange-Färbung bei der Behandlung mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium und Kaliumferricyanid in Natronlauge (WEBER, *J. biol. Chem.* **78**, 468). Zur Bestimmung im Harn als Pikrat vgl. GREENWALD, *J. biol. Chem.* **59**, 333; *Biochem. J.* **20**, 665; WHITE, *J. biol. Chem.* **71**, 425.

$2C_3H_9N_3 + H_2SO_4$ (bei 120°). Krystalle (aus Wasser). F: 285—288° (Zers.) (PHILLIPS, CLARKE, *Am. Soc.* **45**, 1756). — $C_3H_9N_3 + HAuCl_4$. F: 247° (POLLER, *B.* **59**, 1928), 246° bis 247° (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **153**, 157). — $2C_3H_9N_3 + H_2PtCl_6$. Orangerote Krystalle. Zersetzt sich bei 225° (SCH., K., *H.* **153**, 157; *B.* **60**, 2413); F: 210° (Zers.) (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1793).

N.N.N'-Trimethyl-guanidin $C_4H_{11}N_3 = (CH_3)_2N\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form (E I 335). *B.* Aus S.N.N-Trimethyl-isothioharnstoff oder besser seinem Hydrojodid

beim Stehenlassen mit alkoh. Methylamin-Lösung (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **153**, 159). — $C_4H_{11}N_3 + HAuCl_4$. F: 155—156°. — $2C_4H_{11}N_3 + H_2PtCl_6$. Nadeln. F: 175—177° (Zers.). — Pikrat $C_4H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 151—152°.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-guanidin $C_5H_{13}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3)_2$ (E I 335). *B.* Aus Dimethylamin beim Erwärmen mit Jodcyan in Äther oder bei mehrtägigem Stehenlassen mit S.N.N-Trimethyl-isothioharnstoff und Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol (SCHENCK, v. GRAEVENITZ, *H.* **141**, 139, 144). — Physiologische Wirkung: v. G., *Ar. Pth.* **105**, 288; *C.* **1925** II, 67.

1.1-Dimethyl-biguanid, N.N-Dimethyl-N'-guanyl-guanidin $C_4H_{11}N_5 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Dicyandiamid mit Dimethylamin-hydrochlorid auf 120° (WERNER, BELL, *Soc.* **121**, 1793) oder auf 130—140° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1400). — Das Hydrochlorid gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge einen roten Niederschlag (SL., TSCH.). — Wirkung des Sulfats auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 294; *C.* **1929** II, 1938. — $C_4H_{11}N_5 + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 235° (SL., TSCH.); 232° (W., B.). Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol (SL., TSCH.). — Pikrat. F: 219° (W., B.).

1.1.5.5-Tetramethyl-biguanid $C_6H_{15}N_5 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Kupferdicyanamid und Dimethylamin in Wasser bei 120° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62** 1394). — Wirkung des sauren Sulfats auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142** [1929], 295. — $C_6H_{15}N_5 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 133—135°, zersetzt sich bei 142°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (S., TSCH.). — Kupferkomplexsalz. Rot (S., TSCH.).

N'-Nitro-N.N-dimethyl-guanidin $C_3H_8O_2N_4 = (CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Nitroguanidin und einer 20%igen wäßrigen Lösung von Dimethylamin bei 70—80° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304). — Nadeln. F: 193,6—194,5°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther. — Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser.

Dimethylcarbamidsäure-azid, Azidoameisensäure-dimethylamid $C_3H_6ON_4 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim längeren Kochen von Dimethylcarbamidsäure-chlorid mit Natriumazid in Aceton (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 201). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 59°. — Verpufft heftig beim Erhitzen über freier Flamme. Liefert beim Kochen in Xylol geringe Mengen N.N-Dimethyl-hydrazin.

Dimethylthiocarbamidsäure $C_3H_7ONS = (CH_3)_2N \cdot COSH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Leiten von Kohlenoxysulfid durch eine Lösung von Dimethylamin in alkoh. Kalilauge (KALLENBERG, *Svensk kem. Tidskr.* **29** [1917], 54; *B.* **56**, 320). — Das Kaliumsalz gibt beim Behandeln mit chloressigsaurem Natrium in Wasser S-[Dimethylamino-formyl]-thioglykolsäure (K., *Svensk kem. Tidskr.* **29**, 54); reagiert analog mit l(—)-Brombernsteinsäure (K., *B.* **56**, 330).

Dimethylthiocarbamidsäure-O-methylester $C_4H_9ONS = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$ (E I 335). Zur Oxydation an der Luft vgl. DELÉPINE, *Bl.* [4] **31**, 774, 775, 777.

Dimethylthiocarbamidsäure-O-carboxymethylester, O-[Dimethylamino-thioformyl]-glykolsäure $C_5H_9O_3NS = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Bromessigsäure auf Dimethylthiocarbamidsäure-O-l-menthyl-ester in Benzol (HOLMBERG, ROSÉN, *B.* **58**, 1841). — Krystalle. F: 93,5—94,5°. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylcarbamidsäure-S-carboxymethylester, S-[Dimethylamino-formyl]-thioglykolsäure $C_5H_9O_3NS = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Dimethylthiocarbamidsäure und chloressigsaurem Natrium in Wasser (KALLENBERG, *Svensk kem. Tidskr.* **29** [1917], 54). — F: ca. 85°.

O-[Dimethylamino-thioformyl]-milchsäure, „Dimethylamidocarbothionmilchsäure" $C_6H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot CS \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin in wäßr. Lösung auf l(+)-O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure (HOLMBERG, *B.* **59**, 1567). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser). F: 123—124° (Zers.). Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung enthält 20 g/l. $[\alpha]_D^{20}$: +10,2° (Wasser; c = 2), +70,1° (absol. Alkohol; c = 5), +83,7° (Essigester; c = 5). Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt teilweise Zersetzung, aber kaum Racemisierung ein. — $Ba(C_6H_{10}O_3NS)_2 + 4H_2O$. Nadeln. — Salz des (—)-α-Phenäthylamins. F: 158,5—159,5°. $[\alpha]_D$: +26,6° (absol. Alkohol; c = 5).

b) Linksdrehende Form. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin in wäßr. Lösung auf d(—)-O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure (HOLMBERG, *B.* **59**, 1566). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Äthylbromid und Dimethylamin auf das Reaktionsprodukt aus d(—)-Milchsäure, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge (H.). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser). F: 123—124° (Zers.). Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung enthält 20 g/l. $[\alpha]_D^{20}$: —10,0° (Wasser; c = 2),

—70,2° (absol. Alkohol; c = 5), —78,6° (Aceton; c = 5), —83,5° (Essigester; c = 5). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —15,3° (Wasser; c = 5). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes tritt keine Racemisierung ein. — Salz des (+)-α-Phenäthylamins $C_6H_{11}O_3NS + C_8H_{11}N$. F: 158,5—159,5°. $[\alpha]_D$: —26,5° (absol. Alkohol; c = 5).

c) Inaktive Form. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin in wäßr. Lösung auf dl-O-Dithiocarbäthoxy-milchsäure (HOLMBERG, *B.* **59**, 1564). — Tafeln oder Prismen (aus Wasser). F: 136—137° (Zers.) (H., *B.* **59**, 1564). Die bei 20° gesättigte wäßrige Lösung enthält 8,8 g/l (H., *B.* **59**, 1564). Läßt sich mit (+)-α-Phenäthylamin in die opt. Komponenten spalten, dabei krystallisiert zuerst das Salz der linksdrehenden Säure aus (H., *B.* **59**, 1565; vgl. H., *Ph. Ch.* [A] **137**, 20). — $Ba(C_6H_{10}O_3NS)_2 + 3,5H_2O$. Täfelchen (H., *B.* **59**, 1564).

O-[Dimethylamino-thioformyl]-milchsäure-äthylester $C_8H_{15}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehender O-[Dimethylamino-thioformyl]-milchsäure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *B.* **59**, 1568). — Kp_{18}: 146—148°. D_4^{20}: 1,0965. n_D^{20}: 1,493. $[\alpha]_D^{20}$: +70,3° (absol. Alkohol; c = 5). — Bei der Einw. von Bromessigsäure in Benzol bei 80° entsteht d(+)-α-Brom-propionsäure-äthylester.

b) Inaktive Form. *B.* Aus dl-O-[Dimethylamino-thioformyl]-milchsäure und alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HOLMBERG, *B.* **59**, 1565). — Ziemlich übelriechendes Öl. Kp_{18}: 146—147°. D_4^{20}: 1,097. n_D^{20}: 1,4925.

O-[Dimethylamino-thioformyl]-äpfelsäure, „Dimethylamidocarbothionäpfelsäure" $C_7H_{11}O_5NS = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin in wäßr. Lösung auf l(+)-O-Dithiocarbäthoxy-äpfelsäure (HOLMBERG, *B.* **58**, 1829). — Prismen oder Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 75—78° zu einer halbfesten Masse, welche wieder erstarrt und bei ca. 110° unter Zersetzung schmilzt. Schmelzpunkt der wasserfreien Säure: 117—118,5° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: +50,9° (absol. Alkohol; c = 5), +28,6° (Wasser; c = 5). — Saures Natriumsalz. $[\alpha]_D^{18}$: +7,9° (c = 5, bezogen auf freie Säure). — Neutrales Natriumsalz. $[\alpha]_D^{18}$ +7,0° (c = 5, bezogen auf freie Säure).

b) Inaktive Form. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin in wäßr. Lösung auf dl-O-Dithiocarbäthoxy-äpfelsäure (HOLMBERG, *B.* **58**, 1832). — Tafeln oder Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser), die bei 76—78° schmelzen. Schmelzpunkt der wasserfreien Säure: 116—117° (Zers.).

O-[Dimethylamino-thioformyl]-äpfelsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_5NS = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der rechtsdrehenden Säure und absol. Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (HOLMBERG, *B.* **58**, 1830). — Ziemlich dickflüssiges Öl. $[\alpha]_D^{18}$: +35,9° (absol. Alkohol; c = 10). — Liefert mit Bromessigsäure in siedendem Benzol d(+)-Brombernsteinsäure-diäthylester.

[Dimethylaminoformyl-mercapto]-bernsteinsäure, S-[Dimethylamino-formyl]-thioäpfelsäure $C_7H_{11}O_5NS = (CH_3)_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Umsetzung des Dinatriumsalzes der l(—)-Brombernsteinsäure mit dem Kaliumsalz der Dimethylthiocarbamidsäure in Wasser bei 0° (KALLENBERG, *B.* **56**, 330). — Prismen (aus Wasser). F: 138—139° (Zers.). $[\alpha]_D$: +81,7° (Alkohol; c = 2). — Wird durch Erhitzen mit 1n-Natronlauge nur wenig, durch Erhitzen mit konz. Ammoniak gar nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit 1 n-Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure erfolgt Spaltung unter Bildung von Thioäpfelsäure.

Dimethylthiocarbamidsäure-chlorid $C_3H_6NClS = (CH_3)_2N\cdot CSCl$ (H 75). *B.* Zur Bildung aus Dimethylamin und Thiophosgen in Benzol vgl. LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 181. — Kp_{10}: 98°.

N.N-Dimethyl-thioharnstoff $C_3H_8N_2S = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot NH_2$ (H 75). Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 164° (SCHENCK, v. GRAEVENITZ, *H.* **141**, 138).

Trimethylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$ (H 75; E I 336). Zur Konstitution vgl. RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1222. — *Darst.* Aus Methylsenföl und Dimethylamin in Wasser (LECHER, GRAF, *B.* **56**, 1328). — Krystalle (aus Wasser). F: 87° (L., G.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Wasser und heißem Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff (L., G.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser und Alkohol: RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1221.

Tetramethylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = (CH_3)_2N\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$ (E I 336). Krystalle (aus Benzin). F: 78° (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 179 Anm. 1). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser und Alkohol: RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1221. — Gibt mit Brom und Überchlorsäure in Eisessig „Dehydro-bis-[N.N.N'.N'-tetramethyl-thiuroniumperchlorat]" (S. 577) (L., *A.* **445**, 51).

Verbindung mit Methyljodid $C_5H_{12}N_2S + CH_3I$ (E I 336). Vgl. Pentamethylthiuroniumjodid, S. 580.

„Dehydro-bis-[N.N.N'.N'-tetramethyl-thiuroniumhydroxyd]" $C_{10}H_{24}O_2N_4S_2$ = HO·[(CH₃)₂N]₂C·S₂·C[N(CH₃)₂]₂·OH (?). *B.* Das Perchlorat entsteht aus Tetramethylthioharnstoff beim Behandeln mit Brom und Überchlorsäure in Eisessig (LECHER, *A.* **445**, 51). — Perchlorat $C_{10}H_{24}N_4S_2(ClO_4)_2$. Krystalle (aus wäßr. Methanol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Methanol. Verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

S.N.N-Trimethyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_2S$ = $(CH_3)_2N \cdot C(S \cdot CH_3){:}NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N-Dimethyl-thioharnstoff und Methyljodid in Alkohol (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **153**, 155; **154**, 299). Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-thioharnstoff mit Dimethylsulfat in Wasser oder Methanol auf dem Dampfbad (SCH., v. GRAEVENITZ, *H.* **141**, 138; SCH., K., *H.* **153**, 154). — Das methylschwefelsaure Salz liefert beim Stehenlassen mit wäßr. Ammoniak N.N-Dimethyl-guanidin (SCH., K., *H.* **153**, 156). Das Hydrojodid gibt mit 33%iger alkoholischer Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur N.N.N'-Trimethyl-guanidin; bei 100° erhält man N.N'-Dimethyl-guanidin und andere Produkte, bei 130° N.N'.N''-Trimethyl-guanidin (SCH., K., *H.* **153**, 160, 162, 164). S.N.N-Trimethyl-isothioharnstoff gibt bei mehrtägigem Stehenlassen mit alkoh. Dimethylamin-Lösung und Quecksilberchlorid N.N.N'.N'-Tetramethyl-guanidin und andere Produkte (SCH., v. G., *H.* **141**, 139). — $C_4H_{10}N_2S + HAuCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 145° bis 149° (Zers.) (SCH., K., *H.* **153**, 156). Beim Erhitzen mit Wasser wird Gold abgeschieden.

Dimethyldithiocarbamidsäure $C_3H_7NS_2$ = $(CH_3)_2N \cdot CS_2H$ (H 75; E I 336). Das Dimethylaminsalz wird durch Benzolsulfochlorid in Äther bei 0° zu N.N.N'.N'-Tetramethylthiuramdisulfid oxydiert; daneben entstehen Benzolsulfonsäure-dimethylamid und Benzolsulfinsäure (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 550). — $Cu(C_3H_6NS_2)_2$. Braune Nadeln. Zersetzt sich bei etwa 260° (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 468). — $Co(C_3H_6NS_2)_3$. Absorptionsspektrum in Chloroform: DELÉPINE, *C.*, *Bl.* [4] **27**, 474. — Dimethylaminsalz. Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger in Abwesenheit und Gegenwart von Zinkoxyd: HUTIN, *Caoutch. Guttap.* **15**, 9596; *C.* **1920** II, 136; TUTTLE, *J. ind. Eng. Chem.* **13**, 521; *C.* **1921** IV, 1276; BEAN, *India Rubber J.* **63**, 354; *C.* **1922** II, 883; SCHIDROWITZ, DE GOUVEA, OSBORNE, *India Rubber J.* **64**, 75; *C.* **1922** IV, 502; SEBRELL, VOGT, *Ind. Eng. Chem.* **16**, 796; *C.* **1925** I, 169.

Dimethyldithiocarbamidsäure-äthylester $C_5H_{11}NS_2$ = $(CH_3)_2N \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ (H 76; E I 336). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 110° entsteht Trimethylsulfoniumjodid (LECHER, *A.* **445**, 52).

Bis-[dimethylamino-thioformyl]-disulfid, N.N.N'.N'-Tetramethyl-thiuramdisulfid $C_6H_{12}N_2S_4$ = $[(CH_3)_2N \cdot CS \cdot S-]_2$ (H 76; E I 337). *B.* Durch Oxydation von dimethyldithiocarbamidsaurem Dimethylamin mit Natriumtetrathionat in Wasser (Silesia, Verein chem. Fabr., D.R.P. 444014; *C.* **1927** II, 637; *Frdl.* **15**, 189) oder mit Benzolsulfochlorid in Äther bei 0° (v. BRAUN, KAISER, *B.* **56**, 550). — F: 150—154° (v. B., K.). — Giftwirkung bei Tieren: HANZLIK, IRVINE, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **17**, 353; *C.* **1921** III, 1138. — Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger in Abwesenheit und Gegenwart von Zinkoxyd: ROMANI, *R. A. L.* [5] **30** I, 285; TWISS, BRAZIER, THOMAS, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 85 T; *C.* **1922** IV, 53; SEBRELL, VOGT, *Ind. Eng. Chem.* **16** [1924], 796; GLASUNOW, *Ž. chim. Promyšl.* **2**, 822; *C.* **1927** I, 651.

1-Methyl-1 (oder 5)-acetyl-biuret $C_5H_9O_3N_3$ = $CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-biuret mit Acetylchlorid auf 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1919). — Krystalle (aus Eisessig). F: 212° (korr.).

1.5-Dimethyl-1-acetyl-biuret $C_6H_{11}O_3N_3$ = $CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-biuret und Acetylchlorid bei 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1922). — Krystalle (aus Eisessig + Äther). F: 216—217° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Essigester, Äther und Petroläther.

S.N-Dimethyl-N.N'-diacetyl-isothioharnstoff $C_7H_{12}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3){:}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von S.N-Dimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid mit Acetylchlorid in Pyridin (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 456098; *C.* **1928** I, 1712; *Frdl.* **16**, 2511). — Öl. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Dimethyl-N-cyanformyl-harnstoff, α.γ-Dimethyl-allophanylcyanid $C_5H_7O_2N_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CN$. *B.* Aus 2 Mol Methylisocyanat und 1 Mol Blausäure in Gegenwart von Triäthylphosphin in Äther (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 1025). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Alkohol). F: 113—115°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther. — Liefert beim Abdampfen mit 2n-Sodalösung N.N'-Dimethyl-oxamid, mit 50%iger Essigsäure Dimethylparabansäure (Syst. Nr. 3614). Beim Behandeln mit Hydroxylamin in Methanol unter Kühlung entsteht C-[α.γ-Dimethyl-allophanyl]-formamidoxim.

N.N'-Dimethyl-N-[oximino-amino-acetyl]-harnstoff, C-[α.γ-Dimethyl-allophanyl]-formamidoxim $C_5H_{10}O_3N_4$ = $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C(NH_2){:}N \cdot OH$ bzw. desmo-

trope Form. *B.* Aus α.γ-Dimethyl-allophanylcyanid und Hydroxylamin in kaltem Methanol (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 1025). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 125°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther und Benzol.

Methylisocyanat $C_2H_3ON = CH_3 \cdot N:CO$ (H 77; E I 337). Zur Bildung aus Acetylchlorid und Natriumazid nach SCHRÖTER (*B.* **42** [1909], 3357) vgl. BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1918; BI., HEIDRICH, *A.* **457**, 203; NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 250. Bei der Einw. von N-Brom-acetamid auf Quecksilberdiphenyl in Benzol im Sonnenlicht oder bei Siedetemperatur, neben anderen Produkten (KHARASCH, *Am. Soc.* **43**, 1892). Aus Kaliumcyanat und Toluol-sulfonsäure-(4)-methylester (SLOTTA, LORENZ, *B.* **58**, 1323). In geringer Menge bei der thermischen Spaltung von dampfförmigem Cyanursäure-trimethylester im Hochvakuum an einer rotglühenden Platinspirale (KESTING, *J. pr.* [2] **105**, 248). Beim Kochen von 5-[ω-Methyl-ureido]-tetrazol mit Wasser (SL., TSCHESCHE, *B.* **62**, 142). — *Darst.* Aus technischem Kaliumcyanat und Dimethylsulfat in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat (SL., LO., *B.* **58**, 1322) oder besser von Calciumoxyd (SL., TSCHESCHE, *B.* **60**, 298). — Kp: 37,4—37,8° (SL., TSCH., *B.* **60**, 298). $D_4^{14,9}$: 0,9744; $D_4^{15,7}$: 0,9670 (v. AUWERS, *B.* **61**, 1048). $n_\alpha^{14,9}$: 1,3718; $n_{He}^{14,9}$: 1,3740; $n_\beta^{14,9}$: 1,3792; $n_\gamma^{14,9}$: 1,3837; $n_\alpha^{15,7}$: 1,3695; $n_{He}^{15,7}$: 1,3717; $n_\beta^{15,7}$: 1,3766; $n_\gamma^{15,7}$: 1,3809 (v. AU.). — Die zu Trimethylisocyanursäure führende Polymerisation von Methylisocyanat (s. H 77) verläuft in Gegenwart von Triäthylphosphin unter geeigneten Reaktionsbedingungen so, daß neben Trimethylisocyanursäure als Hauptprodukte 3.5-Dimethyl-4.6-dioxo-2-methylimino-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin und 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin entstehen; ein Gemisch dieser 3 Verbindungen ist von HOFMANN (*B.* **3** [1870], 765) als Polymeres des Methylisocyanats (s. H 77) beschrieben worden (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 295). 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin bildet sich in überwiegender Menge beim Behandeln von Methylisocyanat mit festem Kohlendioxyd in Gegenwart von Triäthylphosphin bei —80° (SL., TSCH., *B.* **60**, 299); bei der Polymerisation in Gegenwart von Triäthylarsin entsteht nur Trimethylisocyanursäure (SL., TSCH., *B.* **60**, 297). Methylisocyanat ist ziemlich beständig gegen Wasser bei 0° (SL., TSCH., *B.* **60**, 298). Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit kalter gesättigter Salzsäure entsteht Methylamin-hydrochlorid (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 251). Die zu Methylcarbamidsäure-azid führende Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure in absol. Äther (s. E I 337) nimmt in Gegenwart von Triäthylphosphin einen anderen Verlauf; es entsteht dabei 1-Methyl-tetrazolon-(5)-imid-carbonsäure-(2)-methylamid (?) (Syst. Nr. 4110) (SL., TSCH., *B.* **60**, 1024). Methylisocyanat liefert bei Gegenwart von Triäthylphosphin in Äther mit Diazomethan Methylcarbamidsäure-methylester (SL., TSCH., *B.* **60**, 1023), mit wasserfreier Blausäure Methylaminoformylcyanid (S. 564) (SL., TSCH., *B.* **60**, 1024), mit Cyanamid Bis-methylaminoformyl-cyanamid (SL., TSCH., *B.* **62**, 141). Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 100° 1-Methyl-biuret (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1918).

Kohlensäure-bis-methylimid, Dimethylcarbodiimid, Carbobismethylimid $C_3H_6N_2 = CH_3 \cdot N:C:N \cdot CH_3$. Wurde nicht rein erhalten. — *B.* Aus N.N'-Dimethyl-thioharnstoff beim Behandeln mit Quecksilberoxyd und wasserfreiem Natriumsulfat in Äther (LECHER, *A.* **445**, 43, 54). — Dünnflüssiges Öl, das sich beim Aufbewahren rasch polymerisiert. Bei der Einw. von Pikrinsäure auf die äther. Lösung entsteht N.N'-Dimethyl-N-pikryl-harnstoff.

N.N'.N''-Trimethyl-guanidin $C_4H_{11}N_3 = CH_3 \cdot N:C(NH \cdot CH_3)_2$ (H 77; E I 337). *B.* Beim Erhitzen von Jodcyan mit alkoh. Methylamin-Lösung auf ca. 130° (SCHENCK, *H.* **150**, 126). Beim Erhitzen der Hydrojodide von Guanidin, Methylguanidin und N.N'-Dimethylguanidin (SCH., *H.* **150**, 128) sowie von S.N.N-Trimethyl-isothioharnstoff mit alkoh. Methylamin-Lösung auf 125—130° (SCH., KIRCHHOF, *H.* **153**, 162). — Einw. von alkoh. Ammoniak auf das Hydrojodid bei 125—130°: SCH., *H.* **150**, 131. — Physiologisches Verhalten: v. GRAEVENITZ, *Ar. Pth.* **105**, 285; *C.* **1925** II, 67. — Gibt mit einer alkal. Lösung von α-Naphthol und Natriumhypochlorit eine rote Färbung (POLLER, *B.* **59**, 1928). — $C_4H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Etwas löslich in Aceton (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1396). — $C_4H_{11}N_3 + HAuCl_4$. F: 156° (unscharf) (SCH., *H.* **150**, 127; SCH., K., *H.* **153**, 162). — $2C_4H_{11}N_3 + H_2PtCl_6$. Nadeln oder Prismen. F: 226—227° (Zers.) (SCH., K., *H.* **153**, 162). — Pikrat $C_4H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 216° (SCH., K., *H.* **153**, 162).

N.N.N'.N''-Tetramethyl-guanidin $C_5H_{13}N_3 = CH_3 \cdot N:C(NH \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ (E I 338). *B.* Bei mehrwöchigem Stehenlassen von S.N.N'-Trimethyl-isothioharnstoff mit alkoh. Dimethylamin-Lösung in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid (SCHENCK, v. GRAEVENITZ, *H.* **141**, 135). — Physiologisches Verhalten: v. G., *Ar. Pth.* **105**, 287; *C.* **1925** II, 67.

Pentamethylguanidin $C_6H_{15}N_3 = CH_3 \cdot N:C[N(CH_3)_2]_2$ (E I 338). *B.* Durch Erhitzen von S.N.N.N'-Tetramethyl-isothioharnstoff und Dimethylamin in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid auf 100° (LECHER, GRAF, *B.* **56**, 1328). — Sehr hygroskopische, aminartig riechende Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht (L., G., *B.* **56**, 1328). Kp: 155—160° (L., G., *B.* **56**, 1328). Sehr leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungs-

mitteln (L., G., *B.* **56**, 1328). Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an (L., G., *B.* **56**, 1328; *A.* **438**, 169). — Die wäßr. Lösung fällt aus Metallsalz-Lösungen Metallhydroxyde (L., G., *A.* **438**, 169). — Physiologisches Verhalten: v. GRAEVENITZ, *Ar. Pth.* **105**, 288; *C.* **1925** II, 67. — $C_6H_{15}N_3 + HI$. Hygroskopische Krystalle (L., G., *A.* **438**, 162). — Pikrat $C_6H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 165—166° (korr.) (L., G., *B.* **56**, 1329).

N.N'-Dimethyl-N''-guanyl-guanidin, 1.2-Dimethyl-biguanid $C_4H_{11}N_5 = CH_3 \cdot N: C(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus N-Methyl-S-äthyl-N'-guanyl-isothioharnstoff-hydrobromid und wäßr. Methylamin-Lösung, neben anderen Produkten (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1395). — Wirkung des Hydrobromids auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 294; *C.* **1929** II, 1938. — $C_4H_{11}N_5 + HBr$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 240—245° (SL., TSCH.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, kaum löslich in Aceton. Gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge rotviolette Lösungen (SL., TSCH.).

N.N.N'-Trimethyl-N''-guanyl-guanidin, 1.1.2-Trimethyl-biguanid $C_5H_{13}N_5 = (CH_3)_2N \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$. *B.* Das Hydrobromid entsteht neben anderen Produkten aus N-Methyl-S-äthyl-N'-guanyl-isothioharnstoff-hydrobromid und wäßr. Dimethylamin-Lösung (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1395). — Wirkung des Hydrobromids auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 294; *C.* **1929** II, 1938. — $C_5H_{13}N_5 + HBr$. Krystalle (aus Wasser). F: 185—190°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aceton (SL., TSCH.).

Methylisothiocyanat, Methylsenföl $C_2H_3NS = CH_3 \cdot N:CS$ (H 77; E I 338). *B.* Zur Bildung bei der Umlagerung von Methylrhodanid beim Erhitzen in Ab- und Anwesenheit von Cadmiumjodid oder beim Behandeln mit wenig Schwefelsäure vgl. GILLIS, *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 802; *R.* **39**, 332. — *Darst.* Durch Schütteln von Methylamin mit Thiocarbonylchlorid in Chloroform + Wasser (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 422). Zur Darstellung aus Methylamin und Schwefelkohlenstoff nach DELÉPINE (*Bl.* [4] **3** [1908], 642) vgl. RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1223. — Kp_{750}: 117,2° (GI., *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 798). Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 153, 205. Thermische Analyse des Systems mit Campher (Eutektikum bei —34,2° und 50 Mol-% Methylsenföl): JEFREMOW, *Izv. ross. Akad.* [6] **9**, 1335; **13**, 768; *C.* **1925** I, 1932; II, 524; des ternären Systems mit Methylrhodanid und Trithiocyanursäuretrimethylester: GI., *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 800; *R.* **39**, 335. — Veränderungen beim Erhitzen auf 180°: GI., *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 803. Liefert beim Erhitzen mit einer Spur Schwefelsäure auf 180—185° Dimethylsulfid, Cyansenföl (?) (S. 121) und andere Produkte (GI., *Bl. Acad. Belgique* **1919**, 803; *R.* **39**, 336). Beim Erhitzen mit Natriumazid in Alkohol im Kohlendioxydstrom entsteht 1-Methyl-5-mercapto-tetrazol (STOLLÉ, HENKE-STARK, *J. pr.* [2] **124**, 275). Zur Farbreaktion mit Natriumjodid und 1.3.5-Trinitro-benzol vgl. TRONOW, DJAKONOWA-SCHULZ, SONOWA, Ж. **59**, 334; *C.* **1927** II, 1687. Gibt beim Erhitzen mit Natriummalonester in Äther die Natriumverbindung des Methylaminothioformyl-malonsäure-diäthylesters (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1457). Liefert mit Trimethylamin bei 100—110° im Rohr Tetramethylammoniumrhodanid (LECHER, *A.* **445**, 81). — Reizwirkung auf die Haut von Menschen und Hunden: HANZLIK, TARR, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226; *C.* **1920** I, 510.

S.N.N'-Trimethyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = CH_3 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ (E I 338). *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erwärmen von N.N'-Dimethyl-thioharnstoff mit Dimethylsulfat in Methanol (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 68). — Krystalle. F: 53,5—54,5°. Kp_{14}: 90°.

Tetramethylisothioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CH_3 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ (E I 338). *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Kochen von Trimethylthioharnstoff mit Dimethylsulfat in Wasser (LECHER, GRAF, *B.* **56**, 1328). — Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch. Kp_{11}: 68° (L., G.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser oder Alkohol: RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1221. — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Äther Pentamethylthiuroniumjodid (S. 580) (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 179).

N.N.N'-Trimethyl-S-[dimethylamino-thioformyl]-isothioharnstoff, „Pentamethylpseudodithiobiuret" $C_7H_{15}N_3S_2 = (CH_3)_2N \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Dimethylthiocarbamidsäurechlorid und Trimethylthioharnstoff in der Kälte (ROUGEOT bei BURMANN, *Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.* **37** [1910], 373; vgl. RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1225). — Gelbliches Öl. Löslich in Alkohol und Äther; löst sich in 30—40 Tln. Wasser mit alkal. Reaktion (ROU.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser und Alkohol: RI., BO., *Helv.* **11**, 1222. — Lagert sich langsam in der Kälte, rasch in der Wärme in Pentamethyldithiobiuret um (ROU.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Äther + Alkohol) (RI., BO., *Helv.* **11**, 1225).

Pentamethylguanidin - hydroxymethylat, Hexamethylguanidiniumhydroxyd $C_7H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N(OH):C[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Pentamethylguanidin und Methyljodid in Äther (LECHER, GRAF, *B.* **56**, 1329). — *Darst.* aus dem Jodid: L., G., *A.* **438**, 165. — Wurde nicht in fester Form erhalten. — Zerfällt in wäßr. Lösung sehr langsam bei Zimmertemperatur, rascher beim Erhitzen in Tetramethylharnstoff und Dimethylamin (L., G., *A.* **438**, 165). Geschwindigkeit der Spaltung beim Kochen mit 1 n-Natronlauge: L., G., *A.* **438**, 167. — Physiologisches Verhalten des Jodids: v. GRAEVENITZ, *Ar. Pth.* **105**, 290; *C.* **1925** II, 67. — Zur Konstitution der nachstehend beschriebenen Salze vgl. LECHER, GRAF, *B.* **56**, 1327; *A.* **438**, 156; **445**, 61. — Chlorid $C_7H_{18}N_3\cdot Cl$. Hygroskopische Krystalle. Schmilzt bei höherer Temperatur unter Zersetzung (L., G., *A.* **438**, 162). — Jodid $C_7H_{18}N_3\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). Bleibt bis 300° unverändert und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (L., G., *B.* **56**, 1329). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Aceton, schwer in Pyridin und Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther (L., G., *B.* **56**, 1329; *A.* **438**, 162). Die Lösung in Chloroform leitet den elektrischen Strom nicht (L., G., *A.* **438**, 162). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (L., G., *B.* **56**, 1329). — Trijodid. $C_7H_{18}N_3\cdot I + I_2$. Granatrote Krystalle (aus Methanol). F: 118—120° (L., G., *A.* **438**, 162). — Chloroplatinat $(C_7H_{18}N_3)_2PtCl_6$. Dunkelgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 181,5—182° (korr.; Zers.) (L., G., *A.* **445**, 72). — Pikrat $C_7H_{18}N_3\cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 120—121° (L., G., *A.* **445**, 71).

Tetramethylisothioharnstoff-hydroxymethylat, Pentamethylthiuroniumhydroxyd $C_6H_{16}ON_2S = (CH_3)_2N(OH):C(S\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. Das Jodid ist E I **4**, 336 als Verbindung von Tetramethylthioharnstoff mit Methyljodid $C_5H_{12}N_2S + CH_3I$ beschrieben. — *B.* Das Jodid entsteht aus Tetramethylthioharnstoff oder Tetramethylisothioharnstoff beim Behandeln mit Methyljodid in Äther (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 179). — Darstellung aus dem Jodid: L., H., *A.* **438**, 183. — Sehr unbeständig. — Zersetzt sich in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur, rascher in der Hitze, in Methylmercaptan und Tetramethylharnstoff. — Jodid $C_6H_{15}N_2S\cdot I$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich von etwa 155° ab gelb, spaltet dann Jod ab und schmilzt bei 180—185° unter Gasentwicklung zu einer hellgelben Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Pikrat $C_6H_{15}N_2S\cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 91,5—93,5° (L., H., *A.* **438**, 180).

N-Methyl-N-carbomethoxy-harnstoff, α-Methyl-allophansäure-methylester $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von Methylcarbamidsäure-methylester und Carbamidsäurechlorid (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1916). — Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). F: 146° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Wasser, Alkohol und Essigester, leicht in Äther und Benzol sowie in verd. Alkalilaugen. — Liefert mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad 3-Methyl-biuret. Gibt mit wäßr. Methylamin-Lösung bei 100° geringe Mengen Methylharnstoff und andere Produkte.

N.N'-Dimethyl-N-carbomethoxy-harnstoff, α.γ-Dimethyl-allophansäure-methylester $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin (Syst. Nr. 4575) und siedender methylalkoholischer Kalilauge (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 300). — F: 47°. Kp_{15}: 104—105°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Wasser.

N.N'-Dimethyl-N-carbäthoxy-harnstoff, α.γ-Dimethyl-allophansäure-äthylester $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin (Syst. Nr. 4575) und siedender alkoholischer Kalilauge (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 300). — Prismen. F: 31°. Kp_{10}: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Methylamin-N.N-bis-carbonsäureamid, 3-Methyl-biuret $C_3H_7O_2N_3 = CH_3\cdot N(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus α-Methyl-allophansäure-methylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1922). — Prismen (aus Alkohol). F: 189° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Essigester, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther.

1.3-Dimethyl-biuret $C_4H_9O_2N_3 = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin (Syst. Nr. 4575) und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Gibt mit salpetriger Säure 1-Nitroso-1.3-dimethyl-biuret.

Methylamin-N.N-bis-carbonsäuremethylamid, 1.3.5-Trimethyl-biuret $C_5H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot N(CO\cdot NH\cdot CH_3)_2$ (H 79). *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dimethyl-harnstoff und Methylisocyanat auf 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1925). Beim Kochen von 3.5-Dimethyl-4.6-dioxo-2-methylimino-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin (Syst. Nr. 4575) mit Wasser (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 299). — Nadeln (aus Benzol). F: 125—126° (korr.) (B., J.). Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, schwer in Äther, kaum löslich in Petroläther

(B., J.). — Beim Einleiten von Distickstofftrioxyd in eine eiskalte wäßrige Lösung entsteht 1.5-Dinitroso-1.3.5-trimethyl-biuret (B., J.).

3-Methyl-1-acetyl-biuret $C_5H_9O_3N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Methyl-biuret und Acetylchlorid bei 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1923). — Krystalle (aus Essigester). F: 280° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther.

1.3.5-Trimethyl-1-acetyl-biuret $C_7H_{13}O_3N_3$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.3.5-Trimethyl-biuret und Acetylchlorid bei 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1926). — F: ca. 165°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Äther und Petroläther. Zerfließt mit Wasser.

Methyl-carbäthoxy-cyanamid, Methyl-cyan-urethan $C_5H_8O_2N_2$ = $CH_3\cdot N(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von Dimethylsulfat mit einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Carbäthoxy-cyanamids (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1393). — Öl. Kp_8: 100°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt mit kaltem konzentriertem Ammoniak Trimethylisomelamin (Syst. Nr. 3889).

N.N'-Dimethyl-N-cyan-harnstoff $C_4H_7ON_3$ = $CH_3\cdot N(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan in Äther auf Bis-methylaminoformyl-cyanamid (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 141). — Nadeln (aus Benzol). F: 114° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Tetrachlorkohlenstoff.

N.N-Dicyan-methylamin, Methyldicyanamid $C_3H_3N_3$ = $CH_3\cdot N(CN)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Silberdicyanamid mit Methyljodid in Benzol auf 100° (MADELUNG, KERN, *A.* **427**, 17; SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1396). — Krystalle (aus Benzol). F: 221° (M., K.); sintert bei 220°, schmilzt bei 235—238° (S., TSCH.). — Kryoskopisches Verhalten in Phenol: S., TSCH. — Bei der Einw. von konz. Ammoniak im Rohr bei 100° entstehen amorphe Produkte (S., TSCH.).

N-Methyl-N-guanyl-harnstoff, N-Methyl-N-aminoformyl-guanidin, Methyldicyandiamidin $C_3H_8ON_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C(NH_2):NH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Mononatriumcyanamid in Methanol, zuletzt auf dem Wasserbad (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1466). — $C_3H_8ON_4 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 155°. — $Cu(C_3H_7ON_4)_2 + 4H_2O$. Rote Nadeln. F: 208°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Pentamethyl-dithiobiuret $C_7H_{15}N_3S_2$ = $(CH_3)_2N\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren oder rascher beim Erwärmen von Pentamethylpseudodithiobiuret (S. 579) (ROUGEOT bei BURMANN, *Bl. Soc. neuchâtel. Sci. nat.* **37** [1910], 373; vgl. RIVIER, BOREL, *Helv.* **11**, 1225). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62° (ROU.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (ROU.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser bzw. Alkohol: RI., BO., *Helv.* **11**, 1222.

d(+)-O-Methyl-milchsäure-dimethylamid, d(+)-[α-Methoxy-propionyl]-dimethylamin $C_6H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf d(+)-α-Methoxy-propionylchlorid in Äther (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2453). — Optisch nicht völlig einheitlich. Kp_{18-19}: 90—91°. D^0: 1,015; D^{15}: 0,992; D^{50}: 0,970. $[\alpha]_{578}^{20}$: +63,9° (unverd.). Rotationsdispersion bei 0°, 15° und 50° für λ = 637, 578 und 546 mμ: F., M., *B.* **60**, 2454.

dl-O-Methyl-milchsäure-dimethylamid, dl-[α-Methoxy-propionyl]-dimethylamin $C_6H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Kp_{18-19}: 90—91° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2453).

d(+)-Acetylmilchsäure-dimethylamid, d(+)-[α-Acetoxy-propionyl]-dimethylamin $C_7H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus d(+)-α-Acetoxy-propionylchlorid und Dimethylamin in Äther (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2457). — Optisch nicht völlig einheitlich. Krystalle (aus Äther). F: 57—58°. $Kp_{0,5}$: 76—78°. D^{16}: 1,083; D^{35}: 1,064; D^{60}: 1,042; D^{80}: 1,020. $[\alpha]_{578}^{18}$: +17,7° (unverd.). Rotationsdispersion zwischen 16° und 80° für λ = 637, 578 und 546 mμ: F., M., *B.* **60**, 2454.

dl-Acetylmilchsäure-dimethylamid, dl-[α-Acetoxy-propionyl]-dimethylamin $C_7H_{13}O_3N$ = $(CH_3)_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Krystalle. F: 48°; Kp_3: 105° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2457).

[l-Arabonsäure]-methylamid $C_6H_{13}O_5N$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von l-Arabonsäure-γ-lacton mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad (VAN WIJK, *R.* **40**, 222). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$: +51,1° (Wasser; c = 0,4). Veränderungen der Drehung der wäßr. Lösung beim Aufbewahren: VAN W.

d(+)-Weinsäure-bis-methylamid, d(+)-N.N'-Dimethyl-tartramid $C_6H_{12}O_4N_2$ = $[CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$ (H 79). Leicht löslich in warmem Alkohol (Coops, Verkade, *R.* **44**, 1000 Anm. 38).

Traubensäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-dl-tartramid $C_6H_{12}O_4N_2$ = $[CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Traubensäuredimethylester in Methanol (Coops, Verkade, *R.* **44**, 1000 Anm. 38). — Sehr schwer löslich in warmem Alkohol.

Mesoweinsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-mesotartramid $C_6H_{12}O_4N_2$ = $[CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Leicht löslich in warmem Alkohol (Coops, Verkade, *R.* **44**, 1000 Anm. 38).

d(+)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-bis-methylamid, d(+)-O.O-Dimethyl-weinsäure-bis-methylamid $C_8H_{16}O_4N_2$ = $[CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren einer Lösung von d(+)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester in mit Methylamin gesättigtem Methanol (Haworth, Jones, *Soc.* **1927**, 2351). — Nadeln (aus Petroläther oder Essigester). F: 205° (Ha., Jo.), 205—206° (Ha., Hirst, Learner, *Soc.* **1927**, 2435), 206° (Ha., Hi., Miller, *Soc.* **1927**, 2441). $[\alpha]_D^{15}$: +132,6° (Wasser; c = 2) (Ha., Jo.).

l(—)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-bis-methylamid, l(—)-O.O-Dimethyl-weinsäure-bis-methylamid $C_8H_{16}O_4N_2$ = $[CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Bei längerem Aufbewahren einer Lösung von l(—)-α.α'-Dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester in mit Methylamin gesättigtem Methanol (Haworth, Jones, *Soc.* **1927**, 2351). — Nadeln (aus Essigester). F: 204—205° (Ha., Hirst, Learner, *Soc.* **1927**, 2436), 205° (Ha., Jo.). $[\alpha]_D^{17}$: —131,8° (Wasser; c = 2) (Ha., Jo.).

Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure-bis-methylamid, O.O-Dimethyl-meso-weinsäure-bis-methylamid $C_8H_{16}O_4N_2$ = $[CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH(O\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim mehrtägigen Aufbewahren einer Lösung von Meso-α.α'-dimethoxy-bernsteinsäure-dimethylester in mit Methylamin gesättigtem Methanol (Haworth, Jones, *Soc.* **1927**, 2352). — Krystalle (aus Essigester). F: 210°.

[d-Gluconsäure]-methylamid $C_7H_{15}O_6N$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von d-Gluconsäure-γ-lacton mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad (van Wijk, *R.* **40**, 237). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127° (Zers.). $[\alpha]_D^{17}$: +33,8° (Wasser; c = 0,4).

[d-Mannonsäure]-methylamid $C_7H_{15}O_6N$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von d-Mannonsäure-γ-lacton mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad (van Wijk, *R.* **40**, 233). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165—166° (unter Braunfärbung). $[\alpha]_D^{18}$: —18,1° (Wasser; c = 0,4).

[d-Galaktonsäure]-methylamid $C_7H_{15}O_6N$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von d-Galaktonsäure-γ-lacton mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad (van Wijk, *R.* **40**, 229). — Pulver. F: 153° (Zers.). $[\alpha]_D^{19}$: +34,5° (Wasser; c = 0,8).

2.3.4-Trimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure-bis-methylamid $C_{10}H_{20}O_5N_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigen Aufbewahren einer mit Methylamin gesättigten Lösung von 2.3.4-Trimethyl-d-arabotrioxyglutarsäure-dimethylester (S. 357) in Methanol (Goodyear, Haworth, *Soc.* **1927**, 3145). — Nadeln. F: 172°. $[\alpha]_D^{19}$: —59,7° (Wasser; c = 0,9).

2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxyglutarsäure-bis-methylamid $C_{10}H_{20}O_5N_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren einer mit Methylamin gesättigten Lösung von 2.3.4-Trimethyl-l-arabotrioxy-glutarsäure-dimethylester (S. 357) in Methanol (Haworth, Jones, *Soc.* **1927**, 2353). — Nadeln (aus Essigester oder Essigester + Äther). F: 172° (Ha., Jo.), 173° (Ha., Hirst, Jo., *Soc.* **1927**, 2429, 2432), 171—173° (Avery, Hi., *Soc.* **1929**, 2469). $[\alpha]_D^{18}$: +59,9° (Wasser; c = 1) (Ha., Jo.).

2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure-bis-methylamid $C_{10}H_{20}O_5N_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(O\cdot CH_3)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Aufbewahren einer mit Methylamin gesättigten Lösung von 2.3.4-Trimethyl-xylotrioxyglutarsäure-dimethylester (S. 358) in Methanol (Haworth, Jones, *Soc.* **1927**, 2352; Ha., Hirst, Learner, *Soc.* **1927**, 2441). — Nadeln (aus Essigester). F: 167—168° (Ha., Jo.).

Schleimsäure-monomethylamid $C_7H_{13}O_7N$ = $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot [CH(OH)]_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Methylaminsalz entsteht beim Eindampfen einer mit Methylamin neutralisierten wäßrigen Lösung von Schleimsäurelacton (Syst. Nr. 2626) unter vermindertem Druck (Khotinsky, Epifanowa, *Bl.* [4] **37**, 549). — Das Methylaminsalz gibt bei der trocknen Destillation 1-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-methylamid und sehr wenig 1-Methyl-pyrrol. — **Methylaminsalz** $C_7H_{13}O_7N+CH_5N$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die konzentrierte wäßrige Lösung gibt mit Salzsäure einen krystallisierten Niederschlag.

Dimethylleukotursäure-methylester $C_9H_{12}O_6N_4 = H_2N \cdot CO \cdot N:CH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Einw. von äther. Diazomethan-Lösung auf Leukotursäure (S. 392) (BILTZ, KOBEL, *B.* **54**, 1828). — Blättchen (aus Wasser). F: 230° (korr.; Zers.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Behandeln mit Natronlauge langsam Ammoniak ab. Liefert mit Jodwasserstoffsäure eine Verbindung, die bei 251° unter Zersetzung schmilzt.

β-Methylimino-buttersäure-methylester bzw. **β-Methylamino-crotonsäure-methylester** $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigsäuremethylester und 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung (KORSCHUN, ROLL, *Bl.* [4] **33**, 1106). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60,5°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwer in kaltem Petroläther. — Wird durch verd. Schwefelsäure langsam hydrolysiert. Gibt beim Erwärmen mit Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton 1.2.4.5-Tetramethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. Nr. 3246) (K., R., *Bl.* [4] **33**, 1107).

γ-Chlor-α-methyliminomethyl-acetessigsäure-äthylester bzw. **γ-Chlor-α-methylaminomethylen-acetessigsäure-äthylester** $C_8H_{12}O_3NCl = CH_3 \cdot N:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ bzw. $CH_3 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Man erhitzt γ-Chlor-α-oxymethylen-acetessigsäure-äthylester mit Phosphor(III)-chlorid und behandelt das nicht näher beschriebene Reaktionsprodukt mit Methylamin in Äther (BENARY, EBERT, *B.* **56**, 1898). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Gibt mit alkoh. Kalilauge und alkoh. Ammoniak dunkelbraune Lösungen, die Fichtenspanreaktion zeigen. Liefert mit Natriumhydrosulfid in Alkohol 2.4-Dioxo-3-methylaminomethylen-tetrahydrothiophen und andere Produkte.

Mesoxalsäure-mono-methylamid $C_4H_5O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ (vgl. H 81; E I 340). Zur Konstitution vgl. GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 3062. — *B.* Bei der Einw. von 4 n-Natronlauge auf 1.3-Dimethyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (G., *Am. Soc.* **47**, 2187), auf 3-Phenyl-5-oxy-hydantoin-carbonsäure-(5)-methylamid (G., *Am. Soc.* **45**, 3061) und auf 1-Methyl-3-phenyl-5-oxy-hydantoin carbonsäure-(5)-methylamid (G., *Am. Soc.* **47**, 2179).

Phenylhydrazon $C_{10}H_{11}O_3N_3$. F: 167° (GATEWOOD, *Am. Soc.* **45**, 3061).

Oximinomalonsäure-bis-methylamid $C_5H_9O_3N_3 = (CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot OH$ (H 81). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol Methyloximino-malonsäure-bis-methylamid; reagiert analog mit anderen Alkyljodiden (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2116). — Über die Reaktion mit Diazomethan vgl. R., W., *Soc.* **121**, 2112.

Methyloximino-malonsäure-bis-methylamid $C_6H_{11}O_3N_3 = (CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot O \cdot CH_3$ oder $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N(:O) \cdot CH_3$(?). *B.* Beim Behandeln von Oximinomalonsäure-bis-methylamid mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2116). — Prismen (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Methanol, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

Äthyloximino-malonsäure-bis-methylamid $C_7H_{13}O_3N_3 = (CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot O \cdot C_2H_5$ oder $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N(:O) \cdot C_2H_5$(?). *B.* Beim Behandeln von Oximinomalonsäure-bis-methylamid mit Äthyljodid und Silberoxyd in Benzol (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**. 2117). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Methanol, Essigester, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther.

Propyloximino-malonsäure-bis-methylamid $C_8H_{15}O_3N_3 = (CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ oder $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$(?). *B.* Beim Behandeln von Oximino malonsäure-bis-methylamid mit Propyljodid und Silberoxyd in Benzol (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2117). — Nadeln (aus Isoamylalkohol + Petroläther). F: 94°. Leich[t] löslich in kaltem Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther

Isopropyloximino-malonsäure-bis-methylamid $C_8H_{15}O_3N_3 = (CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N(:O) \cdot CH(CH_3)_2$(?). *B.* Beim Behandeln von Oximino malonsäure-bis-methylamid mit Isopropyljodid und Silberoxyd in Benzol (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2117). — Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in den meisten orga nischen Lösungsmitteln, schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Äther.

Butyloximino-malonsäure-bis-methylamid $C_9H_{17}O_3N_3 = (CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ oder $(CH_3 \cdot NH \cdot CO)_2C:N(:O) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$(?). *B.* Beim Behandeln von Oximino malonsäure-bis-methylamid mit Butyljodid und Silberoxyd in Benzol (RENDALL, WHITELEY, *Soc.* **121**, 2117). — Prismen. F: 66°. Leicht löslich in kaltem Wasser und fast allen org nischen Lösungsmitteln, schwer in Äther.

Methylchlorcarbamidsäure-äthylester, N-Chlor-N-methyl-urethan $C_4H_8O_2NCl = CH_3 \cdot NCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Methylureth[an] (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 388). Aus N-Chlor-urethan mit Dimethylsulfat und Kalilauge.

Öl. Erstarrt in Kältemischung nicht. Kp_{30}: 57°. Kaum löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird durch konz. Alkalien und Ammoniak zersetzt.

N.N-Dichlor-methylamin, Methyldichloramin $CH_3NCl_2 = CH_3 \cdot NCl_2$ (H 82; E I 341). Verwendung als Sprengstoff: J. D. RIEDEL, D.R.P. 301799; *C.* **1920** IV, 422.

Methandisulfonsäure-bis-methylamid, Methionsäure-bis-methylamid, N.N'-Dimethyl-methionamid $C_3H_{10}O_4N_2S_2 = (CH_3 \cdot NH \cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methionsäurediphenylester mit einer Lösung von Methylamin in Benzol auf 140° (BACKER, *R.* **47**, 943). — Blättchen (aus Wasser). F: 172,5°. Sehr schwer löslich in Petroläther, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit absol. Salpetersäure bei 0° Methionsäure-bis-methylnitramid.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diacetyl-methionamid $C_7H_{14}O_6N_2S_2 = [CH_3 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methionsäure-bis-methylamid mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure (BACKER, *R.* **47**, 945). — Tafeln (aus Wasser). F: 174—175,5°. Sehr schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Benzol, sehr leicht in Eisessig. — Beim Erwärmen mit absol. Salpetersäure auf 70—75° erhält man Methionsäure-bis-methylnitramid.

Methylamin-N-sulfonsäure, Methylsulfamidsäure $CH_5O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot SO_3H$ (E I 341). *B.* Zur Bildung aus fluorsulfonsaurem Kalium und wäßr. Methylamin-Lösung vgl. TRAUBE, D.R.P. 317668; *C.* **1920** II, 491; *Frdl.* **13**, 199. Bei kurzem Aufkochen einer schwach schwefelsauren Lösung von methylamin-N.N-disulfonsaurem Kalium (T., WOLFF, *B.* **53**, 1496; BAYER & Co., D.R.P. 330801; *C.* **1921** II, 600; *Frdl.* **13**, 200). Beim Behandeln von Anhydropyridinschwefelsäure mit wäßr. Methylamin-Lösung (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1980). — Das Kaliumsalz gibt bei längerem Kochen mit 25%iger Salzsäure Methylamin und Schwefelsäure (T., W.; BAYER & Co.). Das Silbersalz liefert beim Aufbewahren mit Methyljodid Dimethylsulfamidsäure-methylbetain (s. u.) (T., ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1049).

Dimethylamin-N-sulfonsäure, Dimethylsulfamidsäure $C_2H_7O_3NS = (CH_3)_2N \cdot SO_3H$ (H 83). Das Silbersalz liefert beim Aufbewahren mit Methyljodid Dimethylsulfamidsäure-methylbetain (s. u.) (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1049). — $Cu(C_2H_6O_3NS)_2 + C_2H_7O_3NS + 5H_2O$. Hellblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser (DELÉPINE, DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 16; *C.* **1922** I, 634). — $Ni(C_2H_6O_3NS)_2$ + aq. Blaugrüne Krystalle. F: 128—129° (D., D.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther.

Dimethylsulfamidsäure-methylester $C_3H_9O_3NS = (CH_3)_2N \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethylsulfamidsäure-chlorid und Natriummethylat in Methanol (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1049). — Gelbliches Öl. Leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln. Lagert sich bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Erwärmen auf 105° in Dimethylsulfamidsäure-methylbetain (s. u.) um.

Dimethylsulfamidsäure-äthylester $C_4H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ (H 84). Lagert sich bei mehrstündigem Erwärmen auf 129—130° in Methyläthylsulfamidsäure-methylbetain (S. 616) um (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1050).

Dimethylsulfamidsäure-methylbetain, Anhydro-[sulfo-trimethylammonium-hydroxyd], „Trimethylsulfamidsäure" $C_3H_9O_3NS = (CH_3)_3\overset{+}{N} \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$. Zur Konstitution vgl. TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **59**, 1046; BAUMGARTEN, *B.* **62**, 821. — *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf die Silbersalze der Sulfamidsäure, der Methylsulfamidsäure und der Dimethylsulfamidsäure (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1049). Durch Behandlung von Sulfamidsäure mit Diazomethan in Äther (T., Z., G.). Aus Dimethylamin und Chlorsulfonsäuremethylester in durch Kältemischung gekühltem Benzol (DELÉPINE, DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **30**, 579; *C.* **1924** I, 415). Aus Trimethylaminoxyd und Schwefeldioxyd (D., D.). Aus Dimethylsulfamidsäure-methylester beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen auf 105° (T., Z., G.). Durch Schütteln von Anhydropyridinschwefelsäure mit wäßr. Trimethylamin-Lösung (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1981). — Krystalle (aus Wasser). F: 239° (T., Z., G.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform (D., D.; T., Z., G.). — Bei längerem Kochen der alkoh. Lösung entsteht äthylschwefelsaures Trimethylamin (T., Z., G.). Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak Trimethylamin und Sulfamidsäure, beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf ca. 170° das Trimethylaminsalz der Phenylsulfamidsäure (B., *B.* **59**, 1979, 1981). — $C_3H_9O_3NS + HClO_4 + H_2O$. Sehr hygroskopische Krystalle. Wird beim Behandeln mit Wasser sofort, langsamer beim Aufbewahren an der Luft unter Abscheidung von Trimethylsulfamidsäure hydrolysiert (B., *B.* **62**, 820). — $2C_3H_9O_3NS + KI + 5I + 2H_2O$. Schwarze Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (B.). Zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkohol, Äther oder Chloroform unter Abspaltung von Jod.

Methylamin-N.N-disulfonsäure, Methylimidodisulfonsäure, Methylimino-disulfonsäure $CH_5O_6NS_2 = CH_3 \cdot N(SO_3H)_2$. *B.* Aus iminodisulfonsaurem Kalium in alkal. Lösung durch Einw. von Methyljodid oder Dimethylsulfat (TRAUBE, WOLFF, *B.* **53**, 1495; BAYER & Co., D.R.P. 330801; *C.* **1921** II, 600; *Frdl.* **13**, 200) oder von Chlorsulfonsäure-methylester (T., *Z. ang. Ch.* **38**, 444). — Das Dikaliumsalz liefert bei kurzem Aufkochen in schwach schwefelsaurer Lösung Methylsulfamidsäure, bei längerem Kochen mit 25%iger Salzsäure Methylamin und Schwefelsäure (T., W.; B. & Co.). — $K_2CH_3O_6NS_2$. Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol (T., W., *B.* **53**, 1496).

N-Nitroso-dimethylamin, Dimethylnitrosamin $C_2H_6ON_2 = (CH_3)_2N \cdot NO$ (H 84; E I 341). *B.* Durch Erhitzen von Trimethylamin mit Natriumnitrit und konz. Salzsäure (MERCK, D.R.P. 400313; *C.* **1925** I, 293; *Frdl.* **14**, 348). — *Darst.* Man behandelt Dimethylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei 70—75° (HATT, *Org. Synth.* **16** [1936], 22). — Gelbes, an starkem Licht dunkel werdendes Öl. Kp_{755}: 149—150° (H.). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1187. — Zeigt im Gegensatz zur Angabe von RENOUF (*B.* **13** [1880], 2170) keine alkal. Reaktion (TAYLOR, PRICE, *Soc.* **1929**, 2052). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1046.

N-Nitroso-N-methyl-carbamidsäure-äthylester, N-Nitroso-N-methyl-urethan $C_4H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 85; E I 342). *Darst.* Durch Behandeln einer Lösung von Methylurethan in Äther mit Natriumnitrit-Lösung und 35%iger Salpetersäure unterhalb 15° (HARTMAN, PHILLIPS, *Org. Synth.* **13** [1933], 84). — Kp_{10}: 59—61° (H., PH.). — Einw. von alkal. Natriumarsenit-Lösung: GUTMANN, *Fr.* **66**, 229. Gibt mit einer Lösung von Natrium in Glykol im Stickstoffstrom Diazomethan (MEERWEIN, BURNELEIT, *B.* **61**, 1845). — Beim Erwärmen mit Phenol und konz. Schwefelsäure tritt Braunrot-Violettfärbung auf; die Lösung wird beim Eingießen in Wasser hellgelb, auf Zusatz von Lauge dunkler (HOLTER, BRETSCHNEIDER, *M.* **53/54**, 971). Farbenreaktion mit Brenzcatechingerbstoffen und Pyrogallolgerbstoffen: VOGEL, SCHÜLLER, *Collegium* **1923**, 321; *C.* **1924** I, 1728.

1-Nitroso-1-methyl-biuret $C_3H_6O_3N_4 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-biuret beim Behandeln mit salpetriger Säure (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1919). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich bei 139—140°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht in siedendem Essigester. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser Harnstoff, Kohlendioxyd und andere Produkte.

1-Nitroso-1.5-dimethyl-biuret $C_4H_8O_3N_4 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei tropfenweiser Zugabe von verd. Schwefelsäure zu einer Lösung von 1.5-Dimethyl-biuret und Natriumnitrit in Wasser unter Kühlung (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1921). — Prismen. Zersetzt sich bei ca. 108°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1.5-Dinitroso-1.5-dimethyl-biuret $C_4H_7O_4N_5 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine wäßr. Lösung von 1.5-Dimethyl-biuret unter Kühlung (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1921). — Gelbe Prismen (aus Äther). Zersetzt sich bei 94°. Sehr leicht löslich in Essigester, löslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser auf 50° oder beim Erhitzen mit Alkohol. Gibt mit Acetylchlorid bei 100° 1.5-Dimethyl-1-acetyl-biuret.

1-Nitroso-1.3-dimethyl-biuret $C_4H_8O_3N_4 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf 1.3-Dimethyl-biuret in wäßr. Methanol (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 300). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). Zersetzt sich bei 101°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

1.5-Dinitroso-1.3.5-trimethyl-biuret $C_5H_9O_4N_5 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyden in eine wäßr. Lösung von 1.3.5-Trimethyl-biuret unter Kühlung (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1925). — Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei 102°.

Oxalsäure-bis-methylnitramid, N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-oxamid $C_4H_6O_6N_4 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$ (H 86). Verwendung zur Herstellung von Zündsätzen: Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff A.-G., D.R.P. 291830; *C.* **1920** IV, 564.

Methandisulfonsäure-bis-methylnitramid, N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-methionamid, Methionsäure-bis-methylnitramid $C_3H_8O_8N_4S_2 = CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von absol. Salpetersäure auf N.N'-Dimethyl-methionamid bei 0° oder auf N.N'-Dimethyl-N.N'-diacetyl-methionamid bei 70—75° (BACKER, *R.* **47**, 944). — Nadeln (aus Äther). F: 118,5° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton. — Wird beim Behandeln mit Alkalilauge in Methionsäure und Methylnitramin gespalten. Reagiert lebhaft mit flüssigem Ammoniak (bis zur Feuererscheinung); es entstehen dabei Methionsäure-diamid und Methylnitramin. [BEHRLE]

2. Aminoäthan, Äthylamin $C_2H_7N = CH_3\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 87; E I 342).

Bildung.

Neben Äthylen beim Behandeln von Äthylchlorid mit Natriumamid in Gegenwart von überschüssigem flüssigem Ammoniak im Rohr bei 0° (PICON, *Bl.* [4] **35**, 980). Neben Diäthylamin und wenig Triäthylamin bei der Einw. von flüssigem Ammoniak auf Äthylbromid oder Äthyljodid im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (P., *Bl.* [4] **35**, 980). Bei der Umsetzung von Äthyljodid mit Magnesium in flüssigem Ammoniak (KRAUS, WHITE, *Am. Soc.* **45**, 776). Aus Äthylmagnesiumhalogenid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194). Aus Äthylen und Ammoniak unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen (FRANCESCONI, CIURLO, *G.* **53**, 598) oder beim Leiten des Gasgemischs über eine durch Reduktion von Ammoniummolybdat erhaltene Kontaktmasse bei 20 Atm. Druck und 450° (I. G. Farbenind., D.R.P. 479079; *C.* **1931** I, 1823; *Frdl.* **16**, 665). Neben anderen Verbindungen beim Leiten eines Gemischs von Alkohol-Dampf und Ammoniak über Nickel bei 190° (GUYOT, FOURNIER, *Bl.* [4] **47**, 208), über Aluminiumoxyd bzw. Kaolin bei 330° bis 350° (E. SMOLENSKI, K. SMOLENSKI, *Roczniki Chem.* 1, 236; *C.* **1923** III, 204; vgl. a. DORRELL, *Soc.* **127**, 2399) oder über speziell präpariertes Silicagel bei 456° (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1075). Neben Diäthylamin beim Behandeln von Mononatriumcyanamid mit Diäthylsulfat in Wasser und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1469). Beim Eintragen von Chlorsulfonsäureäthylester in kaltes 1%iges wäßriges Ammoniak (TR., *Z. ang. Ch.* **38**, 443). Neben Diäthylamin beim Schütteln einer äquimolekularen Menge Acetaldehyd und Ammoniak enthaltenden absolutalkoholischen Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel unter Atmosphärendruck bei 15—20° (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 225). Bei der Hydrierung von Aldehydammoniak in Eisessig bei Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 200). Neben Diäthyl- und Triäthylamin beim Behandeln von Diäthylidenhydrazin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (MAILHE, *C. r.* **170**, 1121; *Bl.* [4] **27**, 541). Durch elektrolytische Reduktion von salzsaurem Acetiminoäthyläther an einer Bleikathode in kalter verdünnter Schwefelsäure (Chem. Werke Grenzach, D.R.P. 360529; *C.* **1923** II, 478; *Frdl.* **14**, 345). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Acetonitril in Gegenwart von Kupfer bei 100—180° (KOMATSU, ISHIDA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 336; *C.* **1928** I, 2370). Bei der Reduktion von Thioacetamid mit Aluminiumamalgam oder Aluminium in verd. Alkohol bei 60° (KINDLER, DEHN, *B.* **54**, 1081; KIN., D.R.P. 360456; *C.* **1923** II, 403; *Frdl.* **14**, 344). Aus Äthylisocyanid beim Erwärmen mit Natrium- oder Kaliumamid oder beim Erhitzen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf 80° (FRANKLIN, *J. phys. Chem.* **27**, 177). Zur Bildung aus Äthylisocyanid durch Behandlung mit Säuren vgl. a. FRANC., CI., *G.* **53**, 329; *R. A. L.* [5] **32** I, 480. Aus p-Toluolsulfonsäure-äthylamid beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd auf 260° (I. G. Farbenind., D.R.P. 464528; *C.* **1929** I, 3145; *Frdl.* **16**, 353). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von N-Äthyl-hydroxylamin mit Natriumarsenit-Lösung (GUTMANN, *B.* **55**, 3011; *Fr.* **66**, 233). Aus O.N-Diäthyl-hydroxylamin beim Erhitzen mit 2%iger Kalilauge im Rohr auf 180° (JONES, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 2025). Beim Behandeln von O.N-Diäthyl-N-rhodanhydroxylamin (Syst. Nr. 385a) mit 2%iger Kalilauge unter Eiskühlung (JO., FL., *Am. Soc.* **50**, 2023). Aus Alanin beim Erhitzen in Diphenylmethan auf 170—175° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24** I [1915], 823, 826) oder in Diphenylamin auf höhere Temperatur (ABDERHALDEN, GEBELEIN, *H.* **152**, 127).

Physikalische Eigenschaften.

E: —83,25° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 69; *C.* **1921** III, 288). $D^{-33,5}$: 0,742 (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2476). Viscosität bei —33,5°: 0,005749 g/cmsec (E., *Am. Soc.* **42**, 2474). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Verbrennungswärme von flüssigem Äthylamin bei konstantem Volumen: 407,8 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 403). Zum Absorptionsspektrum des Dampfes vgl. HENRI, *C. r.* **177**, 1039. Dielektrizitätskonstante des Dampfes bei 15° und 760 mm Druck: 1,0073 (CORDONNIER, GUINCHANT, *C. r.* **185**, 1449). Dipolmoment $\mu\cdot 10^{18}$: 1,33 (Dampf) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30** [1929], 392); zum Dipolmoment vgl. a. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei —33,5°: $4,6\times 10^{-8}$ Ohm^{-1} (E., *Am. Soc.* **42**, 2473).

Verteilung zwischen Wasser und Chloroform und zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 225, 231; zwischen Wasser und Äther bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 626; zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 731. Lösungsvermögen für verschiedene anorganische Salze: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2082. Viscosität von Lösungen von Silberjodid, Silbernitrat und Bariumrhodanid in Äthylamin bei —33,5°: E., *Am. Soc.* **42**, 2463, 2464. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: SCHNELL, *Ph. Ch.* **127**, 121; FREUNDLICH, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 446; *C.* **1927** I, 1795. Schaumbildung wäßr. Lösungen bei 18°: BARTSCH, *Koll. Beih.* **20**, 5; *C.* **1925** I, 2362. Adsorption aus wäßr. Lösung

an Gelatine: COOPER, MASON, *J. phys. Chem.* **32**, 871. Adsorption aus Lösungen des Hydrochlorids in Wasser und organischen Solvenzien an Permutit: WHITEHORN, *J. biol. Chem.* **56**, 754. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** [Komppa-Festschr.], Nr. 25, S. 17; *C.* **1928** I, 167. Elektrische Leitfähigkeit alkoh. Äthylamin-Lösungen bei Gegenwart von Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon sowie von aliphatischen Carbonsäuren bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 126, 563, 576, 587; **50**, 298. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Silberjodid, Silbernitrat und Bariumrhodanid in Äthylamin bei —33,5°: E., *Am. Soc.* **42**, 2462, 2464. Elektrolytische Dissoziationskonstanten in Methanol-Wasser-Gemischen bei 18°: MIZUTANI, *Ph. Ch.* **118**, 337; in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 19,2°: MI., *Ph. Ch.* **116**, 354. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßr. Äthylamin-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 196. — Geschwindigkeit der Zersetzung von Diacetonalkohol in Lösungen von Natriumchlorid und Natriumsulfat in Äthylamin bei 25°: ÅKERLÖF, *Am. Soc.* **50**, 736.

Chemisches Verhalten.

Äthylamin liefert bei der thermischen Zersetzung über Kaolin bei 700° hauptsächlich Ammoniak, Cyanwasserstoff, Äthan, Äthylen und wahrscheinlich Acetonitril — neben wenig Wasserstoff und Stickstoff; bei 500° entstehen mehr Ammoniak und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, aber kein Cyanwasserstoff, bei 1000° dagegen kein Ammoniak, aber reichlich Stickstoff und Wasserstoff, wenig ungesättigte und viel gesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Butan (UPSON, SANDS, *Am. Soc.* **44**, 2306). Zerfall in Äthylen und Ammoniak in Gegenwart von Aluminiumoxyd bei 344°: DORRELL, *Soc.* **127**, 2404. Zersetzung unter der Einw. angeregter Quecksilberatome: BATES, TAYLOR, *Am. Soc.* **49**, 2455. Photooxydation von Äthylamin in Dioxan + Alkohol bei Gegenwart von Äthylchlorophyllid bei 18°: GAFFRON, *B.* **60**, 2236, 2238. Bei der Oxydation mit ammoniakalischer Permanganat-Lösung läßt sich die Bildung von Cyansäure durch Überführung in Harnstoff nachweisen (FOSSE, LAUDE, *C. r.* **172**, 1242); verläuft die Reaktion in Gegenwart von Silbernitrat, so entstehen geringe Mengen Cyanwasserstoff (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **174**, 41; *C. r. Soc. Biol.* **86**, 180; *C.* **1922** I, 1228). Zur Einw. von Natriumhypochlorit-Lösung auf Äthylamin vgl. ENGFELDT, *H.* **121**, 20, 38 Anm. 1. Zersetzung des Hydrochlorids durch Natriumhypobromit-Lösung: CORDIER, *M.* **47**, 338. Äthylamin liefert beim Behandeln mit Äthylhypochlorit N.N-Dichlor-äthylamin (S. 616) (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* **58**, 573). Diese Verbindung entsteht auch bei Einw. von Wasser auf das Bleitetrachlorid-Doppelsalz des Äthylamin-hydrochlorids (SAKELLARIOS, *B.* **56**, 2541). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Äthylamin in verd. Salzsäure unter Kühlung mit Kältemischung bildet sich α-Chlor-α-oximino-äthan (E II **2**, 184) (SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 739). Komplexbildung von Äthylamin mit Silbersalzen: JOB, *A. ch.* [10] **9**, 176; mit Kobaltsalzen: PERCIVAL, WARDLAW, *Soc.* **1929**, 1319, 1321. Fällungsreaktionen mit verschiedenen Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, 2. Heft, S. 173; *C.* **1926** II, 470.

Äthylamin gibt bei allmählichem Erwärmen mit Cinnamylbromid in Benzol im Rohr auf 100° Äthylcinnamylamin, Äthyldicinnamylamin und Äthyltricinnamylammoniumbromid (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 2085). Bei der Einw. von Benzophenonchlorid in Gegenwart von Pyridin in der Kälte bildet sich Benzophenon-äthylimid (SOMMELET, *C. r.* **184**, 1339). Beim Erhitzen mit Isobutylenchlorhydrin in wäßr. Lösung im Rohr entsteht Äthylaminotrimethylcarbinol (KRASSUSKI, KUZENOSS, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 76; *C.* **1929** II, 2174). Liefert beim Behandeln mit 30%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung unter Kühlung mit Kältemischung Triformaläthylamin $H_2C{<}{}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}{>}N\cdot C_2H_5$ (?) (Syst. Nr. 4397) (BERGMANN, MIEKELEY, *B.* **57**, 662). Bei der Umsetzung mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd in durch Eisessig neutralisierter Lösung unter Eiskühlung bildet sich 4-Äthyl-1.2.4-dioxazolidin $C_2H_5\cdot N{<}{}^{CH_2-O}_{CH_2-O}$ (Syst. Nr. 4397) (v. GIRSEWALD, SIEGENS, *B.* **54**, 497). Einw. von Benzoylchlorid in wäßrig-ammoniakalischer Lösung: GRAYMORE, *Soc.* **1929**, 588. Äthylamin liefert beim Erhitzen mit Allophansäuremethylester im Rohr auf 100° ω-Äthyl-biuret; bei 4-stdg. Erhitzen mit Allophansäureäthylester mit oder ohne Alkohol auf 150° entsteht N-Äthyl-harnstoff (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1919, 1920). Bei der Umsetzung mit Brenztraubensäure in wäßrig-alkoholischer Lösung und nachfolgenden Hydrierung unter 1 Atmosphäre Überdruck in Gegenwart von kolloidaler Platin-Lösung bildet sich N-Äthyl-dl-alanin (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 200). Beim Erwärmen mit Acetessigester in wäßr. Lösung entsteht β-Äthylimino-buttersäure-äthylester (S. 616) (SKI., WULFF). Beim Behandeln mit Propylenoxyd in wäßr. Lösung zuerst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur erhält man β-Äthylamino-isopropylalkohol und geringe Mengen Äthyl-bis-[β-oxy-propyl]-amin (?) (KRASSUSKI, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 398; *C.* **1926** I, 617). Beim Erhitzen mit Isobutylenoxyd in wäßr. Lösung im Rohr entsteht Äthylamino-trimethylcarbinol (KRA., KU.). Reagiert mit [N-Phenyl-glycin-N-carbonsäure]-

anhydrid (Syst. Nr. 4298) unter Bildung von Anilinoessigsäure-äthylamid (WESSELY, *H.* **146**, 87).

Physiologisches Verhalten; Verwendung; Analytisches.

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1055; vgl. ferner NAKAMURA, *Tôhoku J. exp. Med.* **6**, 371; *C.* **1926** II, 610. Insekticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 693. Wirkt hemmend auf das Wachstum von Bac. tuberculosis (SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 132; *C.* **1925** I, 2699). Toxische Wirkung auf junge Bohnenpflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **51** I, 202.

Amidierung von Baumwolle durch Äthylamin: KARRER, WEHRLI, *Helv.* **9**, 595.

Äthylamin gibt mit einer verdünnten essigsauren Lösung von Phthalaldehyd zuerst einen hellgelben Niederschlag, dann eine rote, zuletzt grüne Färbung (SEEKLES, *R.* **43**, 94). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 187. Trennung von Triäthylamin durch Überführen in N-Äthyl-formamid: I. G. Farbenind., D.R.P. 454459; *C.* **1928** I, 2540; *Frdl.* **16**, 308. Quantitative Trennung von Ammoniak mit Hilfe von gelbem Quecksilberoxyd: FRANZEN, SCHNEIDER, *Bio. Z.* **116**, 200.

Salze und additionelle Verbindungen.

Verbindung mit Wasserstoffperoxyd $C_2H_7N + 2H_2O_2$. Öl (MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 681).

$C_2H_7N + HCl = C_2H_5 \cdot NH_3Cl$. Kryoskopisches Verhalten in Phenol und in Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 314, 334; *Z. El. Ch.* **26**, 61. Viscosität von Lösungen in Äthylamin bei —33,5°: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2465. Elektrolytische Wasserüberführung in verd. Lösungen: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* **126**, 163. Elektrische Leitfähigkeit in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 282; in Äthylamin bei —33,5°: E., *Am. Soc.* **42**, 2465. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßrigen salzsauren Äthylaminhydrochlorid-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 196. Einfluß auf die Katophorese und die Koagulation eines Arsentrisulfid-Sols: FREUNDLICH, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 449; *C.* **1927** I, 1795; FREU., SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 308, 311. — $C_2H_7N + HBr$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 120. D: 1,741 (H.). Elektrische Leitfähigkeit in Aceton bei 25°: WA., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 282. — $C_2H_7N + HI$. Röntgenogramm: H., *Z. Kr.* **67**, 122. D: 2,100 (H.). Elektrische Leitfähigkeit in Aceton bei 25°: WA., UL., BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 282. — $2C_2H_7N + H_2SO_4$. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßrigen, schwefelsauren Äthylaminsulfat-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 196. — $C_2H_7N + HNO_3$. Krystalle. F: 8° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1929**, 1297). D: zwischen 11° (1,216) und 70° (1,168): SU., WI. Oberflächenspannung zwischen 11° (48,8 dyn/cm) und 97° (44,9 dyn/cm): SU., WI. Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2132.

$(C_2H_5 \cdot NH_3)ICl_4$. Hygroskopische orangegelbe Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 45° (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 188). Sehr leicht löslich in Eisessig. — $C_2H_7N + HgCl_2$. Krystallinisch. Färbt sich beim Erhitzen mit Lauge gelb unter Abspaltung von Äthylamin (SACHS, *M.* **46**, 139). — $C_2H_7N + BF_3$. Krystalle (aus Benzol oder Äther). F: 89° (KRAUS, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 2696). Löslich in Benzol, schwer löslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. — $[Al_2(C_2H_5 \cdot NH)_3I_3] + (C_2H_5)_2O$. Krystalle. Zersetzt sich an feuchter Luft (LEONE, *R. A. L.* [6] **1**, 231; *G.* **55**, 308). — $(C_2H_5 \cdot NH_3)_2SnCl_6$. Krystalle (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 171). Röntgenogramm: WYCKOFF, *Z. Kr.* **68**, 232. — $(C_2H_5 \cdot NH_3)_2SnBr_6$. Hexagonale Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (P. MAIER, *Z. Kr.* **56**, 246). — $(C_2H_5 \cdot NH_3)_2PbCl_6$. Gelbe Blätter (SAKELLARIOS, *B.* **56**, 2540). Zersetzung durch Wasser s. S. 580. — $(C_2H_5 \cdot NH_3)SbCl_6$. Tetragonale Prismen (aus Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol und Salzsäure; zersetzt sich in wäßr. Lösung (GUT., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 159). — $(C_2H_5 \cdot NH_3)_4BiCl_7$. Krystalle. F: 199° (REMY, PELLENS, *B.* **61**, 868). — $(C_2H_5 \cdot NH_3)_3BiCl_6$. Monokline Nadeln (GUT., M. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 147). F: 239° (RE., PE., *B.* **61**, 867). Leicht löslich in Salzsäure; wird durch Wasser zersetzt (GUT., MÜ.). — $(C_2H_5 \cdot NH_3)_2BiCl_5$. Krystalle. F: 268° (RE., PE., *B.* **61**, 867). — $(C_2H_5 \cdot NH_3)BiCl_4$. Nadeln. F: 158° (RE., PE., *B.* **61**, 867). — $C_2H_7N + CH_3 \cdot CO_2H + BiBr_3$. Nadeln. Zersetzt sich in wäßr. Lösung (VOURNAZOS, *Bl.* [4] **33**, 702). — $C_2H_7N + CH_3 \cdot CO_2H + BiI_3$. Karmesinrote Krystalle. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Essigsäure (VOU., *C. r.* **176**, 1557). Zersetzt sich beim Erhitzen über 400° oder beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol. — $(C_2H_5 \cdot NH_3)_2SeBr_6$. Ditrigonal skalenoedrische Krystalle (P. MAIER, *Z. Kr.* **56**, 245). — $2C_2H_7N + [CrCl_2(H_2O)_4]_2SO_4 + H_2SO_4 + 6H_2O$. Grüne, etwas hygroskopische Nadeln (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **110**, 159). — $2C_2H_7N + 2[CrCl(H_2O)_5]SO_4 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Grüne Nadeln (LAR., *Z. anorg. Ch.* **110**, 162).

— $(C_2H_5\cdot NH_3)_4FeCl_7$. Orangefarbene hygroskopische Nadeln. F: 117° (REMY, *B.* **58**, 1570; RE., ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 147). — $(C_2H_5\cdot NH_3)FeCl_4$. Schmutziggrüne Nadeln. F: 85—88° (RE., RO., *J. pr.* [2] **114**, 147; vgl. RE., *B.* **58**, 1570). An der Luft sehr unbeständig. — $[Ni(C_2H_5\cdot NH_2)_2(CN)_2]$. Zersetzt sich beim Erwärmen oder Behandeln mit Wasser (HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 211). — $[Ni(C_2H_5\cdot NH_2)(CN)_2]$. Dampfdruck zwischen 20° und 110°: HER., *Z. anorg. Ch.* **178**, 205, 210. — $(C_2H_5\cdot NH_3)_4RuCl_7$. Rotbraune Nadeln oder Platten. Schwer löslich in absol. Alkohol (GUTBIER, *B.* **56**, 1009, 1010). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser oder verd. Alkohol. Reagiert mit Chlor in wäßriger oder alkoholischer Salzsäure unter Bildung des Salzes $(C_2H_5\cdot NH_3)_2RuCl_6$ (H 4, 93). — $(C_2H_5\cdot NH_3)_4RuBr_7$. Fast schwarze Blättchen (GUT., *B.* **56**, 1011). — $(C_2H_5\cdot NH_3)_2RuBr_5$. Schwarze Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser oder verd. Alkohol (GUT., KRAUSS, *B.* **54**, 2835, 2836). — $(C_2H_5\cdot NH_3)_3RhCl_6$. Monokline granatrote Krystalle (aus Salzsäure) (GUT., *Z. anorg. Ch.* **129**, 74). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $[Pd(C_2H_5\cdot NH_2)_2Cl_2]$. Die Molekulargewichte der beiden Isomeren sind kryoskopisch in Phenol bestimmt (KRAUSS, BRODKORB, *Z. anorg. Ch.* **165**, 77). — cis-Form. Bräunlich-rosafarbener Niederschlag (KRAUSS, BROD.). — trans-Form. Gelber Niederschlag (KRAUSS, BROD.). — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4]Cl_2$. *B.* Aus dem Salz $[Ag(C_2H_5\cdot NH_2)_2]_2PtCl_4$ (s. u.) beim Erwärmen auf 50—60° (TSCHUGAJEW, PSCHENIZIN, Ж. **52**, 58; *Izv. Inst. Platiny* **1**, 62; *C.* **1923** III, 826). — Über weitere Verbindungen der Zusammensetzung $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4]Cl_2$ vgl. RÂY, GUHA, BOSE-RÂY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 359, 363, 369; *C.* **1927** I, 1942. — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_2Cl_2]$. cis-Form. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen des Salzes $[Ag(C_2H_5\cdot NH_2)]_2PtCl_4$ (s. u.) auf 50—60° (TSCH., PSCH.). Liefert bei der Einw. von Thioharnstoff das Salz $[Pt\{CS(NH_2)_2\}_4]Cl_2$. — trans-Form. Liefert bei der Einw. von Thioharnstoff das Salz $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_2\{CS(NH_2)_2\}_2]Cl_2$ (s. u.) (TSCH., PSCH.). — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4]PtCl_4$. *B.* Aus dem Salz $[Ag(C_2H_5\cdot NH_2)_2]_2PtCl_4$ oder dem Salz $[Ag(C_2H_5\cdot NH_2)]_2PtCl_4$ beim Erwärmen auf 50—60° (TSCH., PSCH.). — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_2\{CS(NH_2)_2\}_2]Cl_2$. *B.* Bei der Einw. von Thioharnstoff auf die trans-Form des Salzes $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_2Cl_2]$ (TSCH., PSCH.). Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $[Ag(C_2H_5\cdot NH_2)_2]_2PtCl_4$. *B.* Beim Zusatz von $K_2[PtCl_4]$-Lösung zu einer mit Äthylamin übersättigten Silbernitrat-Lösung (TSCH., PSCH.). Nicht rein erhaltene rosafarbene Krystalle. Liefert beim Erwärmen auf 50—60° Äthylamin, Silberchlorid und die Salze $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4]Cl_2$ und $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4]PtCl_4$. — $[Ag(C_2H_5\cdot NH_2)]_2PtCl_4$. *B.* Aus dem Salz $[Ag(C_2H_5\cdot NH_2)_2]_2PtCl_4$ beim Behandeln mit Wasser (TSCH., PSCH.). Nicht rein erhalten. Liefert beim Erwärmen auf 50—60° Äthylamin, Silberchlorid, $Ag_2[PtCl_4]$, $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4]PtCl_4$ und die cis-Form des Salzes $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_2Cl_2]$. — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4]Cl_2 + 2HgCl_2$. Nadeln (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **126**, 135). — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_4]Cl_2 + 6HgCl_2$. Prismen (ST.). — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_2(NH_3)_2]Cl_2 + 4HgCl_2$. cis-Form. Nadeln (ST.). — trans-Form. Nadeln oder Blättchen (ST.). — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_2(CH_3\cdot NH_2)_2]Cl_2 + 4HgCl_2$. trans-Form. Nadeln oder Blättchen (ST.). — $[Pt(C_2H_5\cdot NH_2)_2(CH_3\cdot NH_2)_2]Cl_2 + 6HgCl_2$. cis-Form. Blättchen (ST.). — $(C_2H_5\cdot NH_3)_2PtCl_6$. Röntgenographische Untersuchung: WYCKOFF, *Z. Kr.* **68**, 231, 238.

Saures Salz der Diglykolsäure $C_2H_7N + C_4H_6O_5$. Hygroskopische Prismen. F: 145° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 122; *C.* **1921** III, 33). Gibt beim Schmelzen im Vakuum Diglykolsäure-äthylimid. — Di-d-tartrat $C_2H_7N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 665,5 kcal/Mol (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 994). — Diracemat $C_2H_7N + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 663,2 kcal/Mol (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 995).

Funktionelle Derivate des Äthylamins.

Methyläthylamin $C_3H_9N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_3$ (H 94). *B.* Bei der Zersetzung von Methyl-äthoxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd in wäßr. Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur (STEWART, ASTON, *Am. Soc.* **49**, 1719, 1722). Beim Behandeln von Benzophenon-äthylimid mit Methyljodid und Kochen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) Jodmethylats mit 90%igem Alkohol (SOMMELET, *C. r.* **184**, 1339). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäure-methyläthylamid mit Schwefelsäure auf 160—170° (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 68). Aus salzsaurem p-Nitroso-methyläthylanilin beim Destillieren mit verd. Natronlauge (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 257). — Kp: 34—35° (MEI.). — Liefert bei der Einw. auf α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester im Rohr anfangs bei 0—20°, dann bei 100° ein Gemisch von wenig β-Methyläthylamino-propionsäure-äthylester und viel α.α'-Bis-methyläthylamino-adipinsäure-diäthylester (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1426). — $C_3H_9N + HCl$. F: 126—129,5° (ST., A.). — $(C_2H_5\cdot NH_2\cdot CH_3)_2SnCl_6$. Rhombisch bipyramidal (P. MAIER, *Z. Kr.* **56**, 256). D: 1,736 (MAI.). — $(C_2H_5\cdot NH_2\cdot CH_3)_2PtCl_6$. Zersetzt sich bei 208—208,5° (ST., A.). — $(C_2H_5\cdot NH_2\cdot CH_3)_2PtBr_6$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (MAI.). — Pikrat $C_3H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Die stabile Modifikation schmilzt bei 98° (RIES, *Z. Kr.* **55** [1915/20], 468; MEI.), 96,8° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 502).

Dimethyläthylamin $C_4H_{11}N = C_2H_5 \cdot N(CH_3)_2$ (H 94). *B.* Zur Bildung aus Äthylamin und Formaldehyd vgl. a. HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1005. — Kp: 36—38° (H., I.). — $(C_4H_{11}NH)_2SeBr_6$. Existiert in drei Modifikationen: a) Tiefdunkelrote monoklin prismatische Krystalle, b) rhombische Krystalle, c) im auffallenden Licht stahlgrau erscheinende Oktaeder (P. MAIER, *Z. Kr.* **56**, 263, 264).

Trimethyläthylammoniumhydroxyd $C_5H_{15}ON = C_2H_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 95; E I 345). Mechanismus des thermischen Zerfalls: HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1004; I., VASS, *Soc.* **1928**, 3126, 3127. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1056. — $2C_5H_{14}N \cdot Cl + SnCl_4$. Röntgenographische Untersuchungen: WYCKOFF, COREY, *Am. J. Sci.* [5] **17**, 239; *C.* **1929** I, 2012. D: 1,478 (W., C.). — $2C_5H_{14}N \cdot Cl + MnCl_2$. Grüne Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 10, S. 5, 6; *C.* **1924** II, 816). — Pikrat $C_5H_{14}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 299—300° (RIES, *Z. Kr.* **55** [1915/20], 482).

Diäthylamin $C_4H_{11}N = (C_2H_5)_2NH$ (H 95; E I 345).

Bildung und Darstellung.

Neben Äthylamin und wenig Triäthylamin bei der Einw. von flüssigem Ammoniak auf Äthylbromid oder Äthyljodid im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (PICON, *Bl.* [4] **35**, 980). Neben anderen Verbindungen beim Leiten eines Gemischs von Alkohol-Dampf und Ammoniak über Nickel bei 190° (GUYOT, FOURNIER, *Bl.* [4] **47**, 208), über Aluminiumoxyd bzw. Kaolin bei 330—350° (E. SMOLENSKI, K. SMOLENSKI, *Roczniki Chem.* **1**, 236, 237; *C.* **1923** III, 204; vgl. a. DORRELL, *Soc.* **127**, 2399) oder über speziell präpariertes Silicagel bei 456° (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1075). Neben Äthylamin bei der Umsetzung von Mononatriumcyanamid mit Diäthylsulfat in Wasser und Verseifung des Reaktionsprodukts mit siedender Natronlauge (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1469). Beim Behandeln von Dinatriumcyanamid mit Chlorsulfonsäureäthylester in 40%iger Natronlauge, Zufügen von Natriumhydroxyd und Destillieren des Gemischs mit Wasserdampf (TR., *Z. ang. Ch.* **38**, 444). In geringer Menge neben N.N-Diäthyl-hydroxylamin beim Behandeln von Äthylnitrat mit Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEPWORTH, *Soc.* **119**, 253, 257). Neben Äthylamin beim Schütteln einer äquimolekulare Mengen Acetaldehyd und Ammoniak enthaltenden absolut-alkoholischen Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel unter Atmosphärendruck bei 15—20° (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 225). Neben Triäthylamin beim Hydrieren einer wäßr. Lösung von Acetaldehyd und Äthylamin bei Gegenwart von kolloidem Platin unter 1 Atmosphäre Überdruck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1689). Bei der Hydrierung von Acetaldoxim in Wasser oder absol. Alkohol unter 1 Atmosphäre Überdruck in Gegenwart von Nickel-Kieselgur bei Zimmertemperatur (WASSILJEW, *B.* **60**, 1122). Neben Äthylamin und Triäthylamin beim Behandeln von Diäthylidenhydrazin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 140—150° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1121; *Bl.* [4] **27**, 542). Als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Acetonitril in Gegenwart von Kupfer bei 100—180° (KOMATSU, ISHIDA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 336; *C.* **1928** I, 2370). In geringer Menge bei der Hydrierung von Pyrrol in Gegenwart von Nickel bei 200° (PUTOCHIN, *B.* **55**, 2743, 2744). Beim Kochen von Triäthylamin mit 2-Jod-octan (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 232, 249). Neben Acetaldehyd bei der Ozonisierung von Triäthylamin in Hexan-Lösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2699, 2706). Bei der thermischen Zersetzung von salzsaurem 3-Diäthylamino-3-methylhexan bei 175—185° oder von salzsaurem 3-Diäthylamino-3-äthyl-hexan bei 140—150° (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 58, 86).

Zur *Darstellung* aus p-Nitroso-diäthylanilin durch Hydrolyse mit verd. Natronlauge vgl. a. KOENIGSBERG, *Ind. chimique* **8**, 314; *C.* **1921** IV, 1008. — Zur Reinigung und Abscheidung aus Gemischen mit Äthyl- und Triäthylamin durch Überführung in Diäthylnitrosamin und Erhitzen desselben mit wäßriger schwefliger Säure (15% SO_2) im Rohr auf ca. 150° vgl. Agfa, D.R.P. 377589; *C.* **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 399.

Physikalische Eigenschaften.

E: —48,0 ± 1° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). Kp_{760}: 55,9° (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 54), 56,3 ± 0,3° (TIM., *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 69; *C.* **1921** III, 288). Kritische Temperatur: 223,8 ± 0,2°; kritische Dichte: 0,243 (HERZ, NEUKIRCH, *Ph. Ch.* **104**, 438). $D^{22,5}$: 0,713 (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2476). Viscosität bei —33,5°: 0,008236 g/cmsec (E.). Verbrennungswärme von flüssigem Diäthylamin bei konstantem Volumen: 721,5 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *A. ch.* [8] **10**, 415). Dielektrizitätskonstante des Dampfes bei 15° und 760 mm Druck: 1,0082 (CORDONNIER, GUINCHANT, *C. r.* **185**, 1449). Dipolmoment

$\mu \cdot 10^{18}$: 0,94 (Dampf) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30** [1929], 392); zum Dipolmoment vgl. a. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei —33,5°: $2,5 \times 10^{-9}$ Ohm^{-1} (E., *Am. Soc.* **42**, 2473).

Verteilung zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid oder n-Butylbromid andererseits bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 231; **26**, 269, 270; zwischen Wasser und Benzol bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **26**, 268; HERZ, STANNER, *Ph. Ch.* **128**, 401; zwischen Wasser und Toluol und zwischen Wasser und Äthylbenzol bei 25°: HERZ, ST.; zwischen Wasser einerseits und 1.2-Dichlor-benzol, 1.2.4-Trichlor-benzol, Brombenzol, Xylol, Äther, Amylalkohol, Isoamyl-phenyl-äther, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Di-n-butyläther, sek. Octylalkohol oder Paraffinöl andererseits bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 225, 626; **26**, 267, 269, 270, 271. Verteilung zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 730. Einfluß auf die Löslichkeit von Kaliumsulfat in Wasser: WEBER, *Z. anorg. Ch.* **181**, 390. Kryoskopisches Verhalten in Wasserstoffperoxyd: MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 678. Thermische Analyse des binären Systems mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 144. Bildet mit Äthylpropyläther ein azeotropes Gemisch (Kp_{760}: 54°) (LECAT, *Ann. Soc. scient. Bruxelles* **48** I [1928], 54). Zur Viscosität wäßr. Lösungen vgl. TRAUBE, WHANG, *Bio. Z.* **203**, 364. Diffusion in Gelatine-Gel und andere Gele: TOMITA, *Bio. Z.* **153**, 346; vgl. TR., *Bio. Z.* **153**, 358. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: TR., SOMOGYI, *Bio. Z.* **120**, 96; SCHNELL, *Ph. Ch.* **127**, 121; FREUNDLICH, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 446; *C.* **1927** I, 1795; TR., WH., *Bio. Z.* **203**, 364; WE., *Z. anorg. Ch.* **181**, 390. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 416; *C.* **1925** II, 642. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: TR., SO.; an aktivierte, aschefreie Zuckerkohle: KOLTHOFF, *R.* **46**, 563; an weitere Kohlesorten: SKUMBURDIS, *Koll.-Z.* **44**, 129; *C.* **1928** I, 1634. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *Ann. Acad. Sci. fenn.* [A] **29** [Komppa-Festschr.], Nr. 25, S. 17; C. **1928** I, 167. Ionenbeweglichkeit in Methanol, Alkohol, Aceton und Wasser bei 25°: ULICH, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924/26], 605; UL., *Trans. Faraday Soc.* **23**, 390; *C.* **1927** II, 2044; WALDEN, UL., *Ph. Ch.* **114**, 314; UL., BIRR, *Z. ang. Ch.* **41**, 445. Elektrische Leitfähigkeit in 50%igem Alkohol bei 17,4°: LECHER, *A.* **445**, 55. Elektrische Leitfähigkeit alkoh. Diäthylamin-Lösungen bei Gegenwart von Phenol, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon sowie von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 127, 577, 760; **50**, 294. Leitfähigkeit von Lösungen von Lithiumchlorid und Silberjodid in Diäthylamin bei —33,5°: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2471, 2472. Dissoziationskonstante von Diäthylammoniumhydroxyd in flüssigem Ammoniak: SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1894. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßrigen, Bariumhydroxyd enthaltenden Diäthylamin-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 196.

Diäthylamin verzögert die Autoxydation von Styrol, Benzaldehyd, Furfurol und Natriumsulfit (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 409). Diäthylamin-hydrochlorid schützt schon in Mengen von 0,1% Acrolein vor Autoxydation (M., D., B.). Geschwindigkeit der Zersetzung von Diacetonalkohol in Lösungen von Natriumchlorid und Natriumsulfat in Diäthylamin bei 25°: ÅKERLÖF, *Am. Soc.* **50**, 736.

Chemisches und physiologisches Verhalten; Analytisches.

Photooxydation von Diäthylamin in Aceton bei Gegenwart von Erythrosin bei 20°: GAFFRON, *B.* **60**, 2230. Diäthylamin liefert beim Erhitzen mit fluorsulfonsaurem Kalium in Wasser auf 100° das Kaliumsalz der Diäthylsulfamidsäure (S. 616) (TRAUBE, D.R.P. 317668; *C.* **1920** II, 491; *Frdl.* **13**, 199). Diäthylsulfamidsäure entsteht auch bei Einw. von Anhydropyridinschwefelsäure $C_5H_5N\langle{SO_2 \atop O}\rangle$ auf Diäthylamin in wäßr. Lösung (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1980; D.R.P. 499571; *Frdl.* **16**, 533). Reaktion mit flüssigem Schwefelwasserstoff: BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455. Komplexbildung von Diäthylamin mit Silbersalzen: JOB, *C. r.* **176**, 1805; *A. ch.* [10] **9**, 176; PAWELKA, *Z. El. Ch.* **30**, 182. Fällbarkeit von Magnesiumhydroxyd aus Magnesiumsulfat-Lösungen durch Diäthylamin: HEMMING, *Z. anorg. Ch.* **130**, 340. Fällungsreaktionen mit verschiedenen Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, 2. Heft, S. 173; *C.* **1926** II, 470.

Diäthylamin liefert beim Erwärmen mit Isobutylenchlorhydrin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad Diäthylamino-trimethylcarbinol (KRASSUSKI, STEPANOW, *J. pr.* [2] **115**, 323). Bei der Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylessigsäure und Formaldehyd in wäßr. Lösung entsteht 1.3-Bis-diäthylamino-2-[2.4-dinitro-phenyl]-propan (MANNICH, STEIN, *B.* **58** 2662). Bei längerem Aufbewahren mit Malonsäure-monoäthylester und Formaldehyd in wäßr. Lösung in einem Kältegemisch bilden sich β-Diäthylamino-propionsäure-äthylester und β.β'-Bis-diäthylamino-isobuttersäure-äthylester; verwendet man statt Malonsäure-monoäthylester Äthylmalonsäure-monoäthylester, so verläuft die Reaktion unter Bildung von α-Äthylacrylsäure-äthylester und N.N.N'.N'-Tetraäthyl-methylendiamin (M., RITSERT, *B.* **57**, 1116,

1117). Beim Behandeln von Diäthylamin mit Dibenzoylperoxyd in Äther entstehen Benzoesäure und N.N-Diäthyl-O-benzoyl-hydroxylamin (Syst. Nr. 929) (GAMBARJAN, *B.* **58**, 1776, 1777). Diäthylamin liefert beim Erhitzen mit Jodcyan im Rohr auf 100° N.N.N'.N'-Tetraäthyl-guanidin und Diäthylcyanamid (LECHER, DEMMLER, *H.* **167**, 170, 175). Bei der Einw. von Cyanamid auf salzsaures Diäthylamin bildet sich N.N-Diäthyl-guanidin (FROMM, *A.* **447**, 286, 290). Dieses entsteht auch beim Kochen von Diäthylamin mit jodwasserstoffsaurem S-Methyl-isothioharnstoff in Methanol (L., D., *H.* **167**, 171) oder mit Formamidindisulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung (FR., *A.* **447**, 286, 290). Diäthylamin liefert beim Schütteln mit polymerem Rhodanchlorid in Äther N-Rhodan-diäthylamin (Syst. Nr. 381), salzsaures Diäthylamin und andere Produkte (L., JOSEPH, *B.* **59**, 2603, 2605). Beim Kochen mit Benzolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] bildet sich als Hauptprodukt N.N.N'.N'-Tetraäthyl-äthylendiamin (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* **47**, 249, 251). Liefert beim Behandeln mit N-Acetyl-p-phenetidin bei Gegenwart von Phosphortrichlorid in heißem Benzol N.N-Diäthyl-N'-[4-äthoxy-phenyl]-acetamidin (Syst. Nr. 1847) (HILL, RABINOWITZ, *Am. Soc.* **48**, 736). Beim Erwärmen mit Isobutylenoxyd in wäßr. Lösung im Rohr auf dem Wasserbad entsteht Diäthylamino-trimethylcarbinol (K., STEP., *J. pr.* [2] **115**, 321). Beim Kochen mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd in wäßr. Lösung erhält man 2.5-Dimethyl-4-diäthylaminomethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (H. FISCHER, NENITZESCU, *A.* **443**, 116, 124).

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1058. Wachstumhemmende Wirkung auf Bac. tuberculosis: SCHÖBL, *Philippine J. Sci.* **25**, 132; *C.* **1925** I, 2699.

Diäthylamin gibt mit einer verdünnten essigsauren Lösung von Phthalaldehyd zuerst einen rötlichen Niederschlag, dann eine hellbraune Färbung (SEEKLES, *R.* **43**, 94).

Salze und additionelle Verbindungen.

Verbindung mit Wasserstoffperoxyd $C_4H_{11}N + 3H_2O_2$. Öl (MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 681).

$C_4H_{11}N + HCl = (C_2H_5)_2NH_2Cl$. F: 226° (WALDEN, ULICH, LAUN, *Ph. Ch.* **114**, 290; WA., UL., BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 445). Sehr hygroskopisch (WA., UL., LAUN). Kryoskopisches Verhalten in Phenol und Eisessig: WA., *Ph. Ch.* **94**, 314, 333. Ebullioskopisches Verhalten in Methylenchlorid: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1490; *C.* **1925** I, 1676; in Chloroform: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 518; *C.* **1925** I, 1674. Adsorption aus wäßr. Lösung an aktivierte, aschefreie Zuckerkohle: KOLTHOFF, *R.* **46**, 568. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Chloroform bei 12—14° und Pyridin bei 20°: WA., UL., WERNER, *Ph. Ch.* **116**, 268, 277; UL., *Z. El. Ch.* **31**, 413; von Lösungen in Aceton und Benzonitril bei 20°: WA., WER., *Ph. Ch.* **124**, 410, 419. Elektrische Leitfähigkeit in Methylenchlorid bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1502; *C.* **1925** I, 1676; in Chloroform bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 796; *C.* **1925** I, 1675; in Methanol und Alkohol bei 0°, 25° und 56°: WA., UL., LAUN, *Ph. Ch.* **114**, 290; in Aceton bei 25°: WA., UL., BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430, 445; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 286; in Diäthylamin bei —33,5°: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2472. Einfluß auf die Kataphorese und die Koagulation eines Arsentrisulfid-Sols: FREUNDLICH, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 449; *C.* **1927** I, 1795; FREU., SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 308, 311. — $C_4H_{11}N + HCl + ICl_3$. Blaßgelbe Platten (aus konz. Salzsäure). F: 79° (Zers.) (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 188). — $C_4H_{11}N + HBr$. Ebullioskopisches Verhalten in Methylenchlorid: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1492; *C.* **1925** I, 1676. Elektrische Leitfähigkeit in Methylenchlorid bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1502; *C.* **1925** I, 1676; in Chloroform bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 799; *C.* **1925** I, 1675. — $C_4H_{11}N + HI$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 172—174° (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 249). Elektrische Leitfähigkeit in Methylenchlorid bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1503; in Chloroform bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 801; *C.* **1925** I, 1675; in Aceton bei 25°: WA., UL., BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 286. — $2C_4H_{11}N + H_2SO_4$. Adsorption aus wäßr. Lösung an aktivierte, aschefreie Zuckerkohle: KOLTHOFF, *R.* **46**, 568. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßrigen, schwefelsauren Diäthylaminsulfat-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 196. — $C_4H_{11}N + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 100° (GIBSON, MACBETH, *Soc.* **119**, 441). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2132. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (GI., MACB.). Ebullioskopisches Verhalten in Methylenchlorid: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1493; *C.* **1925** I, 1676. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 800; *C.* **1925** I, 1675.

$2C_4H_{11}N + BeCl_2$. Nadeln (FRICKE, RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* **170**, 27). — $C_4H_{11}N + HBr + 2HgBr_2$. Krystalle. F: 158° (HANN, *Am. Soc.* **45**, 1764). Löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_4H_{11}N + HI + HgI_2$. Rhombische Krystalle (aus Wasser oder Aceton + Chloroform). F: ca. 114° (JAMIESON, WHERRY, *Am. Soc.* **42**, 138, 141). Leicht löslich in Alkohol

und Aceton, schwer in Äther und Chloroform. — $C_4H_{11}N + BF_3$. F: ca. 160° (KRAUS, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 2695). Fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Diäthylamin und Wasser. Leicht zersetzlich. — $2C_4H_{11}N + H_2[SnCl_6]$. Monokline Prismen (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 172). — $2C_4H_{11}N + H_2[SnBr_6]$. Monoklin prismatische Krystalle (P. MAIER, *Z. Kr.* **56**, 257). D^{15}: 2,390. — $C_4H_{11}N + H[SbCl_6]$. Tetragonale Prismen (aus Salzsäure) (GUT., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 160). Sehr leicht löslich in Alkohol und Salzsäure. Wird durch Wasser schnell zersetzt. — $[(C_2H_5)_2NH_2]_3BiCl_6$. Monokline Krystalle (GUT., M. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 148). Löslich in Salzsäure. An der Luft unbeständig. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_4H_{11}N + CH_3\cdot CO_2H + BiI_3$. Orangegelbes Pulver. Sehr schwer löslich in Essigsäure (VOURNAZOS, *C. r.* **178**, 2090). — $2C_4H_{11}N + H_2[SeBr_6]$. Monoklin prismatische Krystalle (P., MAIER, *Z. Kr.* **56**, 256). D: 2,299. Beim Abkühlen der Schmelze entsteht eine metastabile Modifikation. — $2C_4H_{11}N + H_2[TeCl_6]$. Monoklin prismatische Krystalle (P. MAIER, *Z. Kr.* **56**, 258). D: 1,716. — $[(C_2H_5)_2NH_2]_2MoOCl_5$. Grüne Nadeln (JAMES, WARDLAW, *Soc.* **1928**, 2737). Ebullioskopisches Verhalten in absol. Alkohol: ANGELL, JAMES, WARD., *Soc.* **1929**, 2587. — $C_4H_{11}N + Ni(CN)_2$. Nicht rein erhalten. Färbt sich an der Luft grün (HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 212). — $(C_2H_5)_2NH_2]_2RuBr_5$. Schwarze Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol (GUT., KRAUSS, *B.* **54**, 2835, 2836). — $3C_4H_{11}N + H_3[RhCl_6]$. Monokline granatrote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GUT., *Z. anorg. Ch.* **129**, 75). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $[Pt(C_4H_{11}N)_2Cl_2]$. Farblose Krystalle (RÂY, BOSE-RÂY, ADHIKARI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 470, 475; *C.* **1928** I, 669). — $[Pt(C_4H_{11}N)\{S(C_2H_5)_2\}Cl_2]$. Gelbe Krystalle. F: 176° (RÂY, GUHA, BOSE-RÂY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 359, 364; *C.* **1927** I, 1942). — $[Pt(C_4H_{11}N)\{CO(CH_3)_2\}Cl_2]$. Gelbe Krystalle (aus Aceton) (RÂY, BOSE-RÂY, AD., *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 470, 475; *C.* **1928** I, 669). — $2C_4H_{11}N + H_2[PtCl_6]$. Orangegelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 203—204° (PUTOCHIN, *B.* **55**, 2744). — Pikrat $C_4H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 70,2° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 503), 71,5° (DELABY, *C. r.* **182**, 141). [MATERNE]

Methyldiäthylamin $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_3$ (H 99; E I 347). *B.* Bei der thermischen Zersetzung wäßr. Lösungen von Methyl-äthoxymethyl-diäthylammoniumhydroxyd durch Destillation bei Atmosphärendruck, in geringerer Ausbeute beim Eindampfen im Vakuum bei Zimmertemperatur (STEWART, ASTON, *Am. Soc.* **48**, 1650; **49**, 1722, 1724). Beim Erhitzen von Methyl-butyloxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd mit Alkalilauge (G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **123**, 538, 539). Bei kurzem Kochen von Methyl-bis-butyloxymethyl-amin mit Methylmagnesiumjodid in Äther (R., R.). — Kp: 66° (R., R.). — $2C_5H_{13}N + H_2PtCl_6$. Hellorangegelbe Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Methanol). F: 231° (R., R.). — Pikrat $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: ca. 182° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 474).

Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = (C_2H_5)_2N(CH_3)_2\cdot OH$ (H 99; E I 348). Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur unter Bildung von Äthylen und Dimethyläthylamin; diese Verbindungen entstehen auch beim Eindunsten einer wäßr. Lösung des Carbonats (STEWART, ASTON, *Am. Soc.* **49**, 1726). — $[N(CH_3)_2(C_2H_5)_2]_2SnCl_6$. Röntgenographische Untersuchung: WYCKOFF, COREY, *Am. J. Sci.* **18**, 138; *C.* **1929** II, 1890.

Triäthylamin $C_6H_{15}N = (C_2H_5)_3N$ (H 99; E I 348). *B.* Neben Äthylamin, Diäthylamin und anderen Verbindungen beim Leiten von Alkoholdampf im Gemisch mit Ammoniak über Aluminiumoxyd bzw. Kaolin bei 330—350° (E. SMOLENSKI, K. SMOLENSKI, *Roczniki Chem.* **1**, 233; *C.* **1923** III, 204) oder über besonders präpariertes Silicagel, am besten bei 456° (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1075). Durch Hydrieren von Acetaldehyd oder Acetaldoxim in Gegenwart von kolloidem Platin in 5%igem wäßrigem Ammoniak unter Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1456) oder von Acetaldoxim in Gegenwart von Palladium in wäßr. Lösung (GULEWITSCH, *B.* **57**, 1652). Bei der Einw. von Wasserstoff auf Acetaldazin in Gegenwart von Nickel bei 140—150°, neben Äthylamin und Diäthylamin (MAILHE, *C. r.* **170**, 1121; *Bl.* [4] **27**, 542). Bei der Hydrierung von Acetonitril in Gegenwart von kolloidalem Platin in wäßr. Lösung unter Druck (SK., K., *M.* **53/54**, 757). Neben Diäthylamin bei der Einw. von Wasserstoff auf Acetaldehyd und Äthylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Lösung unter Druck (SK., K., *B.* **61**, 1689). Aus Diäthylamin und Äthylnitrat bei längerem Aufbewahren (GIBSON, MACBETH, *Soc.* **119**, 441). Durch Umsetzung von Diäthylamin mit Acetaldehyd und schwefliger Säure in wäßr. Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D.R.P. 376013; *C.* **1924** I, 1102; *Frdl.* **14**, 398). Bei der Elektrolyse von Tetraäthylammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak mit Diaphragma bei —78° unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft und nachfolgendem Eindampfen der Reaktions-Lösung unter gewöhnlichem Druck (SCHLUBACH, *B.* **53**, 1691).

Kp: 88,8—89° (HERZ, NEUKIRCH, *Ph. Ch.* **104**, 439). Kritische Temperatur: 262,2°; kritische Dichte: 0,257 (H., N.). $D^{-33,5}$: 0,778 (ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2476). Viscosität bei —33,5°: 0,007726 g/cm sec (E.). Verbrennungswärme von flüssigem Triäthylamin bei

konstantem Volumen: 1034,9 kcal/Mol (LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 419; vgl. SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem Triäthylamin: KATZ, *Z. Phys.* **44**, 109; *Kautschuk* **1927**, 218; *C.* **1927** II, 1206; **1928** I, 154. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösungen in Methanol, Alkohol, Äther, Isobutylalkohol, Essigester, Acetonitril, Hexan und Wasser: SCHEIBE, *B.* **59**, 2624; **60**, 1417. Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red Spectra [Washington 1905], S. 155, 195. Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$: 0,76 (Dampf) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30** [1929], 392). Zum Dipolmoment von flüssigem Triäthylamin vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. — Mischbarkeit mit Wasser bei Drucken zwischen 5 und 2000 kg/cm²: TIMMERMANS, *J. Chim. phys.* **20**, 506. Über die kritische Lösungstemperatur von Triäthylamin in Wasser vgl. ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26** [1898], 461. Verteilung zwischen Wasser und Xylol und zwischen Wasser und Chloroform bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 226; zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 734. Kryoskopisches Verhalten von Triäthylamin und von binären Gemischen mit Phenol und 1-Nitro-naphthalin in Benzol: GINSBURG, MUCHIN, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, 456; *C.* **1928** I, 146. Dichten einer 5%igen wäßrigen Lösung zwischen 17° und 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Koll.-Z.* **26**, 11; *C.* **1920** I, 547. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: SCHNELL, *Ph. Ch.* **127**, 122; FREUNDLICH, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 446; *C.* **1927** I, 1795. Einfluß von Triäthylamindampf auf die Oberflächenspannung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen: KOŘÁN, *R.* **44**, 471. Adsorption des Dampfes an Tierkohle: ALEXEJEWSKI, Ж. **55**, 416; *C.* **1925** II, 642. Brechungsindices einer 5%igen wäßrigen Lösung zwischen 17° und 25°: L., B. Dissoziationskonstante von Triäthylammoniumhydroxyd in flüssigem Ammoniak: SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1894. Potentialdifferenzen an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßr. Triäthylamin-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 197. Verzögert die Autoxydation von Natriumsulfit, Styrol, Benzaldehyd und Furfurol (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 409). Geschwindigkeit der Zersetzung von Diacetonalkohol in Lösungen von Natriumchlorid und Natriumsulfat in Triäthylamin bei 25°: ÅKERLÖF, *Am. Soc.* **50**, 736. — Beim Leiten eines Ozon enthaltenden Sauerstoffstromes in eine Mischung von Triäthylamin und Chloroform unter Kühlung entsteht Triäthylaminoxyd; beim Ozonisieren einer Mischung von Triäthylamin und Hexan bilden sich Diäthylamin und Acetaldehyd (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2705). Setzt sich mit Stickstoffpentoxyd explosionsartig um (HAINES, ADKINS, *Am. Soc.* **47**, 1420). Geschwindigkeit der Oxydation mit Permanganat in verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge bei 16—18°: TRONOW, NIKONOWA, Ж. **61**, 544; *C.* **1930** I, 30. Diäthylnitrosamin entsteht aus Triäthylamin bei der Einw. von Natriumnitrit in siedender konzentrierter Salzsäure (MERCK, D.R.P. 400313; *C.* **1925** I, 293; *Frdl.* **14**, 348), beim Erhitzen mit Tetranitromethan in Eisessig + Alkohol im Rohr auf 100° (E. SCHMIDT, D.R.P. 370081; *C.* **1923** II, 996; *Frdl.* **14**, 347; SCHM., SCHUMACHER, *B.* **54**, 1418) oder beim Erhitzen mit Tetranitromethan in siedendem Pyridin (SCHM., H. FISCHER, D.R.P. 343249; *C.* **1922** II, 202; *Frdl.* **13**, 235). Einfluß von Phenol, Naphthalin, 1-Nitro-naphthalin und Paraffin auf die Geschwindigkeit der Anlagerung von Allylbromid in Benzol bei 25° und 45°: GINSBURG, MUCHIN, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, 444; *C.* **1928** I, 146. Geschwindigkeit der Anlagerung von Benzylbromid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 29° und 45°: MU., G., MOISSEJEWA, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, 141; *C.* **1926** II, 2376. Triäthylamin spaltet aus 2-Jod-octan bei Siedetemperatur Jodwasserstoff ab und geht dabei in Diäthylamin-hydrojodid über (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 232, 249). Reaktion des Hydrochlorids mit l-Pinen aus französischem Terpentinöl (Kp: 156,5—157,5°; α_D: —34,75°) bei 160°: KONDAKOW, SAPRIKIN, *Bl.* [4] **37**, 737. Einw. auf Chloracetylchlorid in Ligroin: WEDEKIND, WEINAND, *B.* **55**, 65. — Einfluß auf Pankreasamylase: DESGREZ, MOOG, *C. r.* **172**, 552. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1060. — Mikrochemischer Nachweis als Chloroplatinat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 188. Farb- und Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925] 2. Heft, S. 173; *C.* **1926** II, 470. Triäthylamin wird neben Mono- und Dialkylaminen mit Kaliumquecksilberjodid als $(C_2H_5)_3N + HI + HgI_2$ nachgewiesen (WOODWARD, ALSBERG, *J. biol. Chem.* **46**, 5). Trennung von Äthylamin: I. G. Farbenind., D.R.P. 454459; *C.* **1928** I, 2540; *Frdl.* **16**, 308.

Salze und additionelle Verbindungen des Triäthylamins.

Verbindung mit Wasserstoffperoxyd $C_6H_{15}N + 4H_2O_2$. Öl (MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 681). — $C_6H_{15}N + HCl$. Röntgenographische Untersuchung: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 475. Kryoskopisches Verhalten in Phenol und Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 314, 333. Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan und Chloroform: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 521, 1491; *C.* **1925** I, 1674, 1676. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton, Benzonitril, 2-Nitro-toluol und Cyanessigsäuremethylester: WA., WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 409. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: QUAM, WILKINSON

Am. Soc. **47**, 993; in Dichlormethan bei 25°: WA., *Izv. imp. Acad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1504; *C.* **1925** I, 1676; in Chloroform bei 25°: WA., *Izv. imp. Acad. Petrog.* [6] **9** [1915], 796; *C.* **1925** I, 1675; in Chloroform in Gegenwart von Tripropylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumchlorid oder Diisoamylamin-hydrochlorid bei 25°: WA., *Izv. imp. Acad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1033; *C.* **1925** I, 1675; in Äthylenchlorid bei 25°: WA., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 99; in Aceton bei 25°: WA., ULICH, BU., *Ph. Ch.* **123**, 430; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **143**, 287. Einfluß auf die Kataphorese und die Koagulation eines Arsen(III)-sulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 308. Zum elektrokinetischen Potential kolloidaler Arsen(III)-sulfid-Teilchen in wäßr. Triäthylamin-hydrochlorid-Lösung vgl. FREUNDLICH, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 449; *C.* **1927** I, 1795. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßrigen, schwach salzsauren Triäthylamin-hydrochlorid-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 197. Die bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak an der Kathode entstehende Lösung gibt mit 2.6-Dimethyl-pyron eine sehr schwache Gelbfärbung (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895). — $C_6H_{15}N + HBr$. Röntgenographische Untersuchung: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 475. Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan: WALDEN, *Izv. imp. Acad. Petrog.* [6] **9** [1915] 1491; *C.* **1925** I, 1676. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: WALDEN, *Izv. imp. Acad. Petrog.* [6] **9** [1915], 799; *C.* **1925** I, 1675; in Aceton bei 25°: WA., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430. — $C_6H_{15}N + HI$. Röntgenographische Untersuchung: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 473. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: WALDEN, *Izv. imp. Acad. Petrog.* [6] **9** [1915], 801; *C.* **1925** I, 1675; in Aceton bei 25°: WA., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430. — $C_6H_{15}N + HNO_3$. Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan: WALDEN, *Izv. imp. Acad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1491; *C.* **1925** I, 1676.

Über Komplexverbindungen mit Silber vgl. PAWELKA, *Z. El. Ch.* **30**, 183. — $(C_6H_5\cdot NH)AuCl_4$. Tafeln (aus sehr verdünnter Salzsäure). F: 88,5—89° (GULEWITSCH, *B.* **57**, 1652). — $C_6H_{15}N + HBr + 2\,HgBr_2$. F: 124—125° (unter Gelbfärbung) (HANN, *Am. Soc.* **45**, 1764). Löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_6H_{15}N + HI + HgI_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Monoklin, pseudotetragonal (JAMIESON, WHERRY, *Am. Soc.* **42**, 139). F: 77° (WOODWARD, ALSBERG, *J. biol. Chem.* **46**, 5), 77—78° (J., WH.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform und Äther (J., WH.). Wird durch Wasser zersetzt (WOO., A.). — $C_6H_{15}N + BF_3$. *B.* Aus Triäthylamin und Borfluorid bei der Temperatur von flüssigem Ammoniak (KRAUS, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 2693). F: 29,5°. Kp_3: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Petroläther, schwer in Wasser. Wird am Licht bei kurzem Aufbewahren braun. Zerfällt bei der Einw. von Ammoniak in die Komponenten. Wird, in Triäthylamin gelöst, durch Natrium oder Lithium nicht angegriffen. — $[(C_2H_5)_3NH]_2SnCl_6$. Monokline Krystalle (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **126**, 172). — $[(C_2H_5)_3NH]_2SnBr_6$. Monoklin prismatisch (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 265). D: 2,178. — $[(C_2H_5)_3NH]_2SeBr_6$. Monoklin prismatisch. D: 2,194 (MAI.). — $[(C_2H_5)_3NH]_2TeBr_6$. Dimorph. Monoklin prismatische Krystalle (aus bromwasserstoff-haltigem Wasser) mit D: 2,196 bzw. reguläre Oktaeder mit D: 2,178 (MAI.). — $[(C_2H_5)_3NH]SbCl_6$. Monokline Blättchen (aus Salzsäure) (GUTBIER, HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 160). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Salzsäure. — $[(C_2H_5)_3NH]_3Bi_2Cl_9$. Monokline Nadeln (aus Salzsäure) (G., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 144). Wird durch Wasser zersetzt. — $[(C_2H_5)_3NH]FeClBr_3$. Dunkle zersetzliche Nadeln (KRAUSS, v. HEIDLBERG, *J. pr.* [2] **121**, 368). F: 39,5°. — $[(C_2H_5)_3NH]FeCl_3Br$. Braune, grünlich schimmernde Nadeln (K., v. H.). — $[(C_2H_5)_3NH]_2RuBr_5$. Schwarze Platten) aus verdünnter Bromwasserstoffsäure) (GUTBIER, KRAUSS, *B.* **54**, 2836). Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen. — $[(C_2H_5)_3NH]_2RuBr_6$. Bläulich-schwarze Platten (G., *Z. anorg. Ch.* **129**, 87). — $[(C_2H_5)_3NH]_3RhCl_6$. Dunkelrote monokline Krystalle (aus verdünnter Salzsäure) (G.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung mit Jodoform $2C_6H_{15}N + 3CHI_3$. *B.* Aus den Komponenten in Äther (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 247). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 81—83°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Wird durch längeres Kochen in die Komponenten gespalten. — Verbindung mit Chlorketen $C_6H_{15}N + C_2HOCl$. *B.* In geringer Menge bei tropfenweiser Zugabe von Chloracetylchlorid zu Triäthylamin in Ligroin unter Kühlung (WEDEKIND, WEINAND, *B.* **55**, 65). Flüssigkeit. Kp_{10}: 120—125°. Löslich in Ligroin + Benzol. — Verbindung mit Dichlorketen $C_6H_{15}N + C_2OCl_2$. *B.* In geringer Menge aus Dichloressigsäurechlorid und Triäthylamin in Ligroin unter Kühlung (WE., WEI.). Goldgelbes Öl. Kp_{18}: 142—145°. Wird durch siedende alkoholische Kalilauge zersetzt. — Verbindung mit Bromketen $C_6H_{15}N + C_2HBr$. *B.* In geringer Menge aus Bromacetylchlorid und Triäthylamin in Ligroin unter Kühlung (WE., WEI.). Hellgelbes Öl. Kp_{18}: 128—129,5°. Löslich in Alkohol + Ligroin. Gibt mit Salzsäure im Rohr bei 135° Triäthylamin und Bromessigsäure. — Verbindung mit Dimethylketen $C_6H_{15}N + C_4H_6O$. Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig Triäthylamin und Isobutyraldehyd (WE., WEI.). — Pikrat $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 173° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 476), 174,5° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 504), 175° (INGOLD, JESSOP, *Soc.* **1929**, 2361).

Triäthylaminoxyd $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_3NO$ (H 102). *B.* Durch Leiten eines Ozon enthaltenden Sauerstoffstromes in eine Mischung von Triäthylamin und Chloroform unter Kühlung (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2705). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bereits auf dem Filter. — $C_6H_{15}ON + HCl$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 154°. Zersetzt sich beim Erwärmen der Lösungen über 50°. — Pikrat. Krystalle. F: 165°.

Methyltriäthylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = (C_2H_5)_3N(CH_3)\cdot OH$ (H 103; E I 349). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1061. — $C_7H_{18}N\cdot I + HgI_2$. Triklin (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1313). F: 104°.

Tetraäthylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = (C_2H_5)_4N\cdot OH$ (H 103; E I 350). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 313. Polarographische Messungen an 1 n- und 0.1 n-Tetraäthylammoniumjodid-Lösungen mit der Quecksilbertropfkathode: PODROUŽEK, *R.* **44**, 592. Beweglichkeit des Ions $(C_2H_5)_4N^+$ in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln: ULICH, BIRR, *Z. ang. Ch.* **41**, 445; U., *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924/26], 600; *Trans. Faraday Soc.* **23** [1927], 390; in Methanol und Alkohol bei 25°: WALDEN, U., *Ph. Ch.* **114**, 314. Dissoziationskonstante in flüssigem Ammoniak: SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1894. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßr. Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 197.

Das Jodid liefert bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak bei —70° eine tiefblaue Lösung, die mit Jod Tetraäthylammoniumjodid zurückliefert, mit Schwefel eine braune Substanz, wahrscheinlich Tetraäthylammoniumsulfid gibt und sich mit 2.6-Dimethyl-pyron-(4) in eine zinnoberrote, mit Benzophenon in eine violette Substanz überführen läßt (SCHLUBACH, BALLAUF, *B.* **54**, 2817; vgl. a. SCH., *B.* **53**, 1691). Beim Aufbewahren der blauen Lösung bei —70 bis —50° entsteht eine farblose Lösung, die dieselben Reaktionen gibt wie die blaue Lösung. Die farblose Lösung entsteht auch durch Einw. von Kalium auf Tetraäthylammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak bei —70° (SCH., B.). Tetraäthylammoniumhydroxyd liefert beim Verdampfen mit überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd im Vakuum bei Zimmertemperatur ein gelbliches Produkt, das sich in Wasser oder verdünnten Säuren unter Bildung äquivalenter Mengen von Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd löst (TRAUBE, BURMEISTER, BLASER, *B.* **60**, 441, 446). Geschwindigkeit der Reaktionen 0,2 n-alkoholischer Lösungen mit Brom- und Jodderivaten des Methans und Äthans bei verschiedenen Temperaturen sowie einer 0,1 n-wäßrigen Lösung mit Mono-, Di- und Trichloressigsäure bei 50°: PETRENKO-KRITSCHENKO, OPOTZKI, *B.* **59**, 2133, 2137; Ж. **59**, 305. Das Bromid liefert mit Lithiumäthyl oder Lithiumbutyl in Ligroin oder Paraffinöl Triäthylamin, Äthan und Äthylen (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2695). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1061, 1064; HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 368; *C.* **1927** I, 484. Insecticide Wirkung: TATTERSFIELD, GIMINGHAM, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 372 T; *C.* **1927** II, 1884. — Mikrochemischer Nachweis als Eisen(II)-cyan-Verbindung: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 190; als Perchlorat: CORDIER, *M.* **43**, 528. Farb- und Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, S. 176; *C.* **1926** II, 470.

Salze des Tetraäthylammoniumhydroxyds. Chlorid $C_8H_{20}N\cdot Cl$. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 594; in Phenol, Eisessig und Diphenylamin: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 313, 326, 332. Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan und Chloroform: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 516, 1491; *C.* **1925** I, 1674, 1676; Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: REHBINDER, *Ph. Ch.* **111**, 454. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton bei 20°: WA., WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 409. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: BENCOWITZ, RENSHAW, *Am. Soc.* **48**, 2150; in Dichlormethan und Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 796, 1505; *C.* **1925** I, 1675, 1676; *Ph. Ch.* **100**, 520; in Chloroform in Gegenwart von Tetraäthylammoniumbromid, Triäthylamin-hydrochlorid oder Isoamylamin-hydrochlorid: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 1033, 1036; *C.* **1925** I, 1675; in Äthylenchlorid bei 25°: WA., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 94; in Aceton bei 0°, 25° und 50°: WA., ULICH, BU., *Ph. Ch.* **123**, 441, 452; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 277. Einfluß auf die Kataphorese und die Koagulation eines Arsen(III)-sulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 308. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßr. Tetraäthylammoniumchlorid-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 197. — $C_8H_{20}N\cdot Cl + Cl_2$. *B.* Aus Tetraäthylammoniumchlorid in Chlor-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur (CHATTAWAY, HOYLE, *Soc.* **123**, 659). Hygroskopisches, hellgelbes, krystallinisches Pulver. F: 42—45°. Kann nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden. Gibt über Kalk Chlor ab. Im geschlossenen Gefäß beständig. — $C_8H_{20}N\cdot Cl + ClBr$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 6 g Tetraäthylammoniumchlorid und 3 g Brom in wenig Eisessig mit Chlor unter Kühlung (CH., H.). Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig + Cl_2). F: 69°. — $C_8H_{20}N\cdot Cl + Br_2$. *B.* Aus $(C_2H_5)_4N\cdot Cl + 3Br_2$ (S. 597) beim Aufbewahren im Exsiccator über Kalk

(CH., H.). Hellorangefarbene Krystalle. F: 79°. Geht beim Aufbewahren im Exsiccator über Kalk allmählich in Tetraäthylammoniumchlorid über (CH., H.). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + 3Br_2$. B. Aus Tetraäthylammoniumchlorid und Brom-Dampf (CH., H.). Dunkelrotes krystallinisches Pulver. F: 53°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. Verliert an der Luft Brom. Im geschlossenen Gefäß ziemlich beständig. — $C_8H_{20}N \cdot Cl + ClI$. Die von ZINCKE, LAWSON (*A.* **240**, 124 Anm.) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach CHATTAWAY, HOYLE (*Soc.* **123**, 661) als unreines Tetraäthylammoniumtetrachlorojodid $(C_2H_5)_4NCl_4I$ aufzufassen. B. Aus Tetraäthylammoniumchlorid und 1 Mol Jodmonochlorid in Salzsäure (CH., H.). Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 98° (CH., H.; vgl. a. WERNER, *Soc.* **89**, 1625). — $C_8H_{20}N \cdot Cl + ICl_3$ (?). B. Beim Einleiten von Chlor in eine konz. Lösung von Tetraäthylammoniumjodid in Eisessig (CH., H.). Hellgelbe Tafeln (aus alkoh. Chlorlösung). Wird bei ca. 130° dunkel, beginnt bei 155° zu schmelzen und zerfließt bei 173° unter Entwicklung von Chlor zu einer orangeroten Flüssigkeit. — $C_8H_{20}N \cdot Cl + I_2$. B. Neben dem nachfolgenden Salz aus 3,5 g Tetraäthylammoniumchlorid und 5,4 g Jod in 45 cm³ heißem Alkohol (CH., H.). Karmoisinrote Tafeln. F: 93°. — $C_8H_{20}N \cdot Cl + 2I_2$. B. Aus 2 g Tetramethylammoniumchlorid und 9,2 g Jod in 40 cm³ heißem Alkohol (CH., H.). Im durchfallenden Licht rötlichbraune, im reflektierten Licht dunkelblau metallglänzende Tafeln (aus Alkohol). F: 107,5°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

Bromid $C_8H_{20}N \cdot Br$. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 594; in Eisessig: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 313; *Z. El. Ch.* **26**, 61. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform und Dichlormethan: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 526, 1492; *C.* **1925** I, 1674, 1676. Viscosität und Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 1045; *C.* **1925** I, 1675. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 799; *C.* **1925** I, 1675; in Chloroform und Dichlormethan bei 25°: W., *Ph. Ch.* **100**, 520; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 278.

Jodid $C_8H_{20}N \cdot I$. Tetragonal skalenoedrisch (NITTA, *Pr. Acad. Tokyo* **4**. 292; *C.* **1928** II, 2220). Röntgenographische Untersuchung: N.; WYCKOFF, *Z. Kr.* **67**, 550; GREENWOOD, *Min. Mag.* **21**, 265; *C.* **1927** II, 1663. Zeigt piezoelektrischen Effekt (GIEBE, SCHEIBE, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317). Löslich in Zinkdimethyl und Cadmiumdiäthyl (HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* **158**, 165). Löst sich in Zinkdiäthyl unter so starker Wärmeabgabe, daß teilweise Zersetzung eintritt (H., S.). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 594; in Phenol und Diphenylamin: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 325, 332. Dichte und Viscosität von Lösungen in Alkohol + Formamid: DAVIS, JOHNSON, *Publ. Carnegie Inst.* Nr. 260 [1918], S. 85. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton bei 20°: W., WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 409. Überführungszahl des Kations in Methanol: GRANT, *Trans. Faraday Soc.* **20**, 389; *C.* **1925** I, 2614. Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Beweglichkeit der Ionen: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 263; *C.* **1928** II, 2430. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 801; *C.* **1925** I, 1675; in Dichlormethan und Chloroform bei 25°: W., *Ph. Ch.* **100**, 520; in Äthylenchlorid bei 25°: W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 95; in Nitromethan: HANTZSCH, *B.* **54**, 2599; in Nitrobenzol bei 5—150° und in Alkohol bei 25°: LIFSCHITZ, GIRBES, *B.* **61**, 1479; in Alkohol + Formamid: D., J.; in Aceton bei 0°, 25° und 50°: W., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 440, 452; bei 25°: L., G.; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 278; in Zinkdimethyl, Zinkdiäthyl und Cadmiumdiäthyl bei 25°: HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* **158**, 166; in Furfurol bei 25°: GETMAN, *J. phys. Chem.* **28**, 214. EMK der Kette $Ag^+/AgNO_3/(C_2H_5)_4N + (C_2H_5)_4NI/Pt^-$ in flüssigem Ammoniak: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen Luft und wäßr. Tetraäthylammoniumjodid-Lösungen: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **111**, 197. — $C_8H_{20}N \cdot I + Br_2$. B. Aus Tetraäthylammoniumjodid und Brom in warmem Eisessig + Alkohol (CHATTAWAY, HOYLE, *Soc.* **123**, 661). Orangerote Tafeln (aus Alkohol). F: 125°.

Nitrat $C_8H_{20}N \cdot NO_3$. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 594. Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan und Chloroform: WALDEN, *Ivz. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 526, 1494; *C.* **1925** I, 1674, 1676. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 800; *C.* **1925** I, 1675; in Dichlormethan und Chloroform bei 25°: W., *Ph. Ch.* **100**, 520; in Chloroform in Gegenwart von Isoamylaminhydrochlorid: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 1037; *C.* **1925** I, 1675; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 279. — Perchlorat $C_8H_{20}N \cdot ClO_4$. Elektrische Leitfähigkeit in Äthylenchlorid bei 25°: W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 95; in Aceton bei 0°, 25° und 50°: W., ULICH, BU., *Ph. Ch.* **123**, 441, 452; in Acetonitril bei 25°: W., BI., *Ph. Ch.* [A] **144**, 279. — Borofluorid $C_8H_{20}N \cdot BF_4$. Krystalle. Löslich in Wasser (WILKE-DÖRFURT, BALZ, *B.* **60**, 117).

$C_8H_{20}N \cdot Br + HgBr_2$. Krystalle. F: 720° (HANN, *Am. Soc.* **45**, 1764). Löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_8H_{20}N \cdot I + HgI_2$. Krystallisiert nach JAMIESON, WHERRY (*Am. Soc.* **42**, 145) tetragonal, nach BARKER, PORTER (*Soc.* **117**, 1313) monoklin. F: 110° (B., P.). —

$2C_8H_{20}N\cdot I + 3HgI_2$. Tetragonal (B., P.). F: 154°. — $2C_8H_{20}N\cdot Cl + CeCl_4$. Krystalle (aus Methanol). Die Lösung in Wasser ist gelb und zersetzt sich nur langsam; bei längerem Aufbewahren zersetzt sich auch die Lösung in Methanol (DI STEFANO, *Ann. Chim. applic.* **12**, 134; *C.* **1920** III, 88). — $(C_8H_{20}N)_2SnCl_6$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 172). — $(C_8H_{20}N)SbCl_6$. Hexagonale(?) Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure) (G., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 161). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_8H_{20}N)_3Bi_2Cl_9$. Rhombische Krystalle (G., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 145). Löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_8H_{20}N)CrOCl_4$. Gelbe bis rotbraune Tafeln (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**, Nr. 10, S. 12; *C.* **1924** II, 816). Beständig an trockner Luft. Unzersetzt löslich in Nitrobenzol, Acetophenon, konz. Salzsäure und Essigsäure. — $(C_8H_{20}N)_2SO_4 + [CrCl_2(H_2O)_4]_2SO_4 + 10H_2O$. Mikroskopische grüne rhomboedrische Krystalle (LARSSON, *Z. anorg. Ch.* **110**, 159). — $C_8H_{20}N[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. Rosa Blättchen (HANTZSCH, CARLSOHN, *Z. anorg. Ch.* **156**, 202). Löslich in Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigester. Lichtabsorption einer Lösung in Aceton: H., C. — $(C_8H_{20}N)WOCl_4 + H_2O$. Hellblaue Krystalle (COLLENBERG, GUTHE, *Z. anorg. Ch.* **134**, 323). — $(C_8H_{20}N)_3W_2Cl_9$. Krystalle (Co., SANDVED, *Z. anorg. Ch.* **130**, 14). Sehr leicht löslich. — $(C_8H_{20}N)_2MnCl_5$. Grüne Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (OLSSON). — $(C_8H_{20}N)MnCl_4 + 2CH_3\cdot CO_2H$. Rotbrauner Niederschlag (OLSSON). — $(C_8H_{20}N)_2RuBr_5$. Schwarze Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (GUTBIER, KRAUSS, *B.* **54**, 2837). — Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen. — $(C_8H_{20}N)_3Rh_2Cl_9$. Braunrote monokline(?) Blättchen (aus verd. Salzsäure) (G., *Z. anorg. Ch.* **129**, 81). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

$C_8H_{20}N\cdot I + CHI_3$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Alkohol (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 240). Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich von 150° an dunkel, schmilzt bei 198—200°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff. — Pikrat. F: 254° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 493), 255,8° (WALDEN, ULICH, LAUN, *Ph. Ch.* **114**, 286), 256° (W., U., *Ph. Ch.* **106**, 72).

Methoxymethyl-diäthyl-amin, Methyl-diäthylaminomethyl-äther, Diäthylaminodimethyläther $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ (E I 351). *B.* Aus Diäthylamin, wäßr. Formaldehyd-Lösung und Methanol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (STEWART, ASTON, *Am. Soc.* **48**, 1646). — $Kp_{763,3}$: 116,5—117,0° (korr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Alkohol bei 0°: $3,6\times10^{-9}$. — Geschwindigkeit der Anlagerung von Methyljodid in Äther bei 25,5°: ST., A.

Äthoxymethyl-diäthyl-amin, Diäthylaminomethyl-äthyl-äther $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Diäthylamin in eine ca. 35%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung unter Kühlung, Versetzen der Lösung mit Alkohol und Sättigen mit Kaliumcarbonat (MCLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1472). — Öl. Kp_{760}: 136° (MCL., R.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (MCL., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Alkohol bei 0°: $1,8\times10^{-8}$ (STEWART, ASTON, *Am. Soc.* **48**, 1653). — Leicht hydrolysierbar durch kaltes Wasser und verd. Salzsäure (MCL., R.). Geschwindigkeit der Anlagerung von Methyljodid in Äther bei 25,5°: ST., A. — $C_7H_{17}ON + HCl$. F: 75—78° (ST., A.). Wird an feuchter Luft sehr schnell hydrolysiert (ST., A.).

Propyloxymethyl-diäthyl-amin, Diäthylaminomethyl-propyl-äther $C_8H_{19}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Diäthylamin in eine ca. 35%ige Formaldehyd-Lösung unter Kühlung, Versetzen der Lösung mit Propylalkohol und Sättigen mit Kaliumcarbonat (MCLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1472). — Öl. Kp_{760}: 152,5° (ohne Zersetzung). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Leicht hydrolysierbar durch Wasser und verd. Salzsäure. Reaktion mit Cyanessigsäure-äthylester in Propylalkohol: MCL., R.

Butyloxymethyl-diäthyl-amin, Diäthylaminomethyl-butyl-äther $C_9H_{21}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylamin, Formaldehyd und Butylalkohol in wäßriger, mit Kaliumcarbonat gesättigter Lösung (G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **123**, 536). — Flüssigkeit. Kp_{754}: 172—174°. — Gibt mit Alkylmagnesiumhalogeniden R·MgX tertiäre Amine vom Typus $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot R$.

Isobutyloxymethyl-diäthyl-amin, Diäthylaminomethyl-isobutyl-äther $C_9H_{21}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Diäthylamin in eine ca. 35%ige Formaldehyd-Lösung unter Kühlung, Versetzen der Lösung mit Isobutylalkohol und Sättigen mit Kaliumcarbonat (MCLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1473). — Öl. Kp_{760}: 165°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (MCL., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Alkohol bei 0°: 4×10^{-7} (STEWART,

ASTON, *Am. Soc.* **48**, 1653). — Leicht hydrolysierbar durch Wasser und verd. Salzsäure (McL., R.). Liefert beim Kochen mit Acetophenon in Isobutylalkohol β-Diäthylamino-propiophenon (McL., R.).

Isoamyloxymethyl-diäthyl-amin, Diäthylaminomethyl-isoamyl-äther $C_{10}H_{23}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Diäthylamin in eine ca. 35%ige Formaldehyd-Lösung unter Kühlung, Versetzen der Lösung mit Isoamylalkohol und Sättigen mit Kaliumcarbonat (MCLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1473). — Öl. Kp_{760}: 186°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Leicht hydrolysierbar durch Wasser und verd. Salzsäure. Liefert beim Erhitzen mit 2.4-Dinitro-toluol in Isoamylalkohol auf 130° N.N-Diäthyl-2.4-dinitro-β-phenäthylamin.

Trimethylenglykol-bis-diäthylaminomethyl-äther, 1.3-Bis-[diäthylamino-methoxy]-propan $C_{13}H_{30}O_2N_2 = [(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Diäthylamin in eine ca. 35%ige Formaldehyd-Lösung unter Kühlung, Versetzen der Lösung mit Trimethylenglykol und Sättigen mit Kaliumcarbonat (MCLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1473). — Öl. Kp_{25}: 148°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Leicht hydrolysierbar durch Wasser und verd. Salzsäure.

Glycerin-tris-diäthylaminomethyl-äther, 1.2.3-Tris-[diäthylamino-methoxy]-propan $C_{18}H_{41}O_3N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot O\cdot CH[CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 35%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung in ein mit Eiswasser gekühltes Gemisch aus Glycerin, Diäthylamin und Kaliumcarbonat, ca. 12-stdg. Aufbewahren der Reaktionsmischung und kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad (MCLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1473). — Öl. Kp_{48}: 198°; Kp_{33}: 162°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Hydrolyse Diäthylamin, Formaldehyd und Glycerin.

Bis-diäthylamino-methan, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-methylendiamin $C_9H_{22}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 106). *B.* Beim Neutralisieren von Äthylmalonsäure-monoäthylester oder anderen α-substituierten Malonsäuremonoäthylestern mit Diäthylamin unter Kühlung und folgendem Behandeln mit 30%iger Formaldehyd-Lösung (MANNICH, RITSERT, *B.* **57**, 1117). — Kp: 167—169°.

Äthylmercaptomethyl-diäthyl-amin, Diäthylaminomethyl-äthyl-sulfid $C_7H_{17}NS = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylamin, Formaldehyd-Lösung und Äthylmercaptan in Gegenwart von Natriumcarbonat (MCLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1474). — Öl. Kp_{760}: 174—175°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure oder Wasser in die Komponenten.

Isopropylmercaptomethyl-diäthyl-amin, Diäthylaminomethyl-isopropyl-sulfid $C_8H_{19}NS = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot S\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diäthylamin, Formaldehyd-Lösung und Isopropylmercaptan in Gegenwart von Natriumcarbonat (MCLEOD, ROBINSON, *Soc.* **119**, 1474). — Öl. Kp_{760}: 185° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Wird von heißem Wasser nur langsam in die Ausgangssubstanzen gespalten.

Methyl-methoxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methoxymethyl-diäthyl-amin und Methyljodid in Äther (STEWART, ASTON, *Am. Soc.* **48**, 1647). — $C_7H_{18}ON\cdot I$. Krystalle (aus Butylalkohol). F: 116,5—117°.

Methyl-äthoxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthoxymethyl-diäthyl-amin und Methyljodid in Äther (STEWART, ASTON, *Am. Soc.* **48**, 1647). — Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur unter Bildung von Äthylen und Methyl-äthylamin, neben geringeren Mengen Methyldiäthylamin; bei der Destillation der wäßr. Lösung bei Atmosphärendruck entsteht dagegen hauptsächlich Methyldiäthylamin (ST., A., *Am. Soc.* **49**, 1721); Methyldiäthylamin entsteht auch beim Erhitzen des Jodids mit 33%iger Kalilauge (ST., A., *Am. Soc.* **48**, 1650). — Jodid $C_8H_{20}ON\cdot I$. Krystalle (aus Butylalkohol). F: 83° (ST., A., *Am. Soc.* **48**, 1647). Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze zwischen 110° und 139°: ST., A., *Am. Soc.* **49**, 1727.

Methyl-butyloxymethyl-diäthyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}O_2N = (C_2H_5)_2N(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Aufbewahren von Diäthylamino-methyl-butyl-äther mit Methyljodid im Dunkeln; man erhält die freie Base durch Behandeln des Jodids mit frisch gefälltem Silberchlorid in Wasser und mit Natronlauge (G. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **123**, 538). — Die ölige Base liefert beim Erhitzen in Alkalilauge Butyl-alkohol und Methyldiäthylamin. Das Chlorid wird durch verd. Säuren selbst bei 100° nur

langsam gespalten. — $2C_{10}H_{24}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: 204° (unter Zersetzung).

Äthylidenäthylamin, Acetaldehyd-äthylimid $C_4H_9N = C_2H_5\cdot N:CH\cdot CH_3$ (H 107). Gibt mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak 2.3-Bis-äthylamino-butan (PICON, *C. r.* **175**, 695; *Bl.* [4] **33**, 87). Liefert bei Einw. von Brenztraubensäure in absol. Alkohol unter Eiskühlung und folgender Hydrierung unter 1 Atmosphäre Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin Äthyl-dl-alanin (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 199).

Äthylisocyanid, Äthylcarbylamin $C_3H_5N = C_2H_5\cdot N:C$ (H 107; E I 351). *B.* Über Bildung aus Äthylen und Cyanwasserstoff unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen vgl. FRANCESCONI, CIURLO, *G.* **53**, 329; *R. A. L.* [5] **32** I, 480. Über eine Verbindung, die aus $H_3[Co(CN)_6]$ bzw. aus dem Salz $H_3[Co(CN)_6] + 3C_2H_5\cdot OH$ (E II **2**, 83) und Alkohol entsteht, vgl. HÖLZL, MEIER-MOHAR, VIDITZ, *M.* **53/54**, 241. — $D_4^{17,0}$: 0,7423; $D_4^{17,6}$: 0,7425 (v. AUWERS, *B.* **60**, 2125). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 477,0 kcal/Mol (LEMOULT, *C. r.* **143** [1906], 902; **148** [1909], 1603; vgl. SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397). $n_\alpha^{17,0}$: 1,3612; $n_{He}^{17,0}$: 1,3632; $n_\beta^{17,0}$: 1,3683; $n_\gamma^{17,0}$: 1,3725; $n_\alpha^{17,6}$: 1,3612; $n_{He}^{17,6}$: 1,3632; $n_\beta^{17,6}$: 1,3684; $n_\gamma^{17,6}$: 1,3728 (v. AU.). — Adsorption aus 0,1 n-wäßrigen Lösungen an Blutkohle: TODA, *Bio. Z.* **172**, 25. Art und Geschwindigkeit der Ausbreitung auf Wasser: RAMDAS, *Indian J. Phys.* **1**, 21; *C.* **1926** II, 1935. Hemmt die Oxydation von Cystein durch Sauerstoff in Gegenwart von Eisen und Kupfer, die Oxydation von Leucin an Häminkohle sowie die Oxydation von Fructose in Phosphat-Lösung (T., *Bio. Z.* **172**, 20, 23). — Liefert beim Erwärmen mit Kalium- oder Natriumamid oder beim Erwärmen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf 80° Äthylamin und Kaliumcyanid oder Natriumcyanid (FRANKLIN, *J. phys. Chem.* **27**, 177). Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid: GILMAN, HECKERT, *Bl.* [4] **43**, 228. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1093. Wirkung auf Leberkatalase: T.; auf die aerobe Milchsäurebildung durch Tumorgewebe: WARBURG, *Bio. Z.* **172**, 435.

$[Mo(C_2H_5\cdot NC)_4(CN)_4] + 2C_2H_5\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Äthyljodid auf Silbermolybdänoctocyanid und Ausziehen der Reaktionsmasse mit Alkohol (HÖLZL, *M.* **48**, 706). — $[Fe(C_2H_5\cdot NC)_4(CN)_2]$. Zur Konstitution vgl. HÖLZL, *M.* **48**, 80. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf Silberferrocyanid (H.). Krystalle (aus Chloroform). Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen bei 25°: H. — $2C_3H_5N + CoCl_2$. Absorptionsspektrum in Wasser bei 18°: HANTZSCH, *Z. anorg. Ch.* **159**, 294. — $2C_3H_5N + CoBr_2$. Absorptionsspektrum in Chloroform bei 18°: H. — $[(C_2H_5\cdot NC)_4Pt_2(N_2H_3)_2]Cl_2 + 2HCl$. Weißer Niederschlag, schwer löslich in Wasser (TSCHUGAJEW, SKANAWY-GRIGORJEWA, POSNJAK, *Z. anorg. Ch.* **148**, 42). — $[(C_2H_5\cdot NC)_4Pt(N_2H_3)_2Pt(C_2H_5\cdot NC)_4](NO_3)_2$(?) $+ 2H_2O$. Rote Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser (TSCH., SK.-G., P.). — Aus diesem Nitrat wurden dargestellt das Chlorid (orangegelbe Nädelchen; sehr leicht löslich), das Jodid (gelbe Nadeln), das Perchlorat (grellrote Prismen und Nadeln; schwer löslich in Wasser) sowie das Chloroplatinit (rote Krystalle) (TSCH., SK.-G., P.).

Triäthyl-[α-oxy-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}O_2N = CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei kurzem Erwärmen von Triäthyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumchlorid mit konz. Salzsäure (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 13). — Das Acetat liefert bei Einw. von ozonisiertem Sauerstoff und nachfolgendem Kochen mit Wasser Triäthyl-[α-oxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd und Formaldehyd. — $2C_9H_{20}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 145°.

Triäthyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_2N = CH_2:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen beim Erwärmen von Triäthyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumchlorid oder -jodid mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 12). — Liefert bei Einw. von ozonisiertem Sauerstoff und nachfolgendem Kochen mit Wasser Formaldehyd und Triäthyl-[α-äthoxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd. — Pikrat $C_{11}H_{24}ON\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 122—123°.

1-Chlor-1-diäthylamino-2-methyl-buten-(1) $C_9H_{18}NCl = (C_2H_5)_2N\cdot CCl:C(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Methyläthylessigsäure-diäthylamid-chlorid beim Behandeln von Methyläthylessigsäure-diäthylamid mit Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 412). — Mentholähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 76—85°. Leicht löslich in Petroläther. — Wird beim Schütteln mit Eiswasser allmählich verseift.

Citrylidenäthylamin, Citraläthylimid $C_{12}H_{21}N = C_2H_5\cdot N:CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus äquivalenten Mengen Citral und Äthylamin unter Kühlung (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1455). — Kp_{12}: 113—115°. Sehr zersetzlich. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in alkoh. Ammoniak 8-Äthylamino-2.6-dimethyl-octan.

Triäthyl-[α-oxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von ozonisiertem Sauerstoff auf Triäthyl-[α-oxy-allyl]-ammoniumacetat und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit siedendem Wasser (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 14). — Pikrat $C_8H_{18}O_2N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 195—196°.

Triäthyl-[α-äthoxy-β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von ozonisiertem Sauerstoff auf eine Lösung von Triäthyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumchlorid in Essigsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 14). — Pikrat $C_{10}H_{22}O_2N \cdot O\ C_6H_2O_6N_3$. F: 110° bis 111°.

N.N-Diäthyl-formamid, Formyldiäthylamin $C_5H_{11}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CHO$ (H 109; E I 352). Lösungsvermögen der 50%igen wäßrigen Lösung für Benzol, sek. n-Octylalkohol, Borneol und Benzaldehyd: C. H. Boehringer & Sohn, D.R.P. 403508; *C.* **1925** I, 1345; *Frdl.* **14**, 1473. — Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther oder besser in wasserfreiem Benzol 3-Diäthylamino-pentan: mit Isobutylmagnesiumbromid erhält man 4-Diäthylamino-2.6-dimethyl-heptan (MAXIM, *Bl.* [4] **41**, 810).

N-Äthyl-acetamid, Acetyläthylamin $C_4H_9ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 109). *B.* Aus Äthylbromid und 4 Mol Acetamid im Rohr bei 200—220° (NICHOLAS, ERICKSON, *Am. Soc.* **48**, 2175; E., *B.* **59**, 2668). Durch Einw. von Äthylbromid auf eine Lösung von Kaliumamid und Acetamid in flüssigem Ammoniak (WHITE, MORRISON, ANDERSON, *Am. Soc.* **46**, 967). — Kp: 206° (N., E.; E.). — Gibt beim Erwärmen mit 2 oder 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol keine einheitlichen Produkte; beim Erwärmen mit 4 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol entsteht Trichloressigsäure-äthylimid-chlorid (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 145, 146). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Brom, Destillation und nachfolgenden Behandlung mit warmem Wasser entsteht Dibromessigsäure-äthylamid (v. B., J., HEYMONS, *B.* **60**, 101).

Chloressigsäure-äthylamid, Chloracetyl-äthylamin $C_4H_8ONCl = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (E I 352). Beim Erhitzen mit viel überschüssigem 15%igem methylalkoholischem Ammoniak auf 100° im Rohr entsteht Glycyl-äthylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 350). Liefert bei der Umsetzung mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol und folgenden Behandlung mit Wasser neben anderen Produkten Dichloressigsäure-äthylamid (v. B., JOSTES, M., *A.* **453**, 141); bei der Einw. von 3 Mol Phosphorpentachlorid entsteht Trichloressigsäure-äthylamid (v. B., J., M.). Durch Einw. von 2 Mol Phosphorpentabromid in Benzol und folgende Behandlung mit Wasser erhält man neben anderen Produkten in geringer Menge Chlorbromessigsäure-äthylamid (v. B., J., M.). Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und 2 Atomen Brom und nachfolgender Zersetzung mit Wasser Chlordibromessigsäure-äthylamid (v. B., J., HEYMONS, *B.* **60**, 102).

Dichloressigsäure-äthylamid, Dichloracetyl-äthylamin $C_4H_7ONCl_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHCl_2$ (H 110). *B.* Beim Behandeln von Äthylamin in konz. Natronlauge mit einer äther. Lösung von Dichloracetylchlorid bei —5° bis —10° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2214, 2215). Aus Chloressigsäure-äthylamid durch Einw. von 2 Mol Phosphorpentachlorid und folgende Behandlung mit Wasser, neben anderen Produkten (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 141). — Monoklin prismatische Krystalle (KNAGGS, *Soc.* **125**, 1443). F: 67,8° (MCK.; vgl. WALLACH, KAMENSKI, *A.* **214** [1882], 223). Thermische Analyse von Gemischen mit Chlorbromessigsäure-äthylamid: MCK., *Soc.* **123**, 2216; mit Chlorjodessigsäure-äthylamid: MCK., *Soc.* **125**, 1077. — Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Phorsphorpentachlorid in wenig Benzol Trichloressigsäure-äthylimid-chlorid (v. B., J., M., *A.* **453**, 132). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Brom und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser entsteht Dichlorbromessigsäure-äthylamid (v. B., J., HEYMONS, *B.* **60**, 99).

Trichloressigsäure-äthylamid, Trichloracetyl-äthylamin $C_4H_6ONCl_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ (H 110). *B.* Entsteht aus Chloressigsäure-äthylamid durch Behandeln mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol und folgende Einw. von Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 142). Aus Trichloressigsäure-äthylimidchlorid durch Erwärmen mit Wasser (v. B., J., M., *A.* **453**, 132). — Krystalle (aus Methanol). F: 74°.

Bromessigsäure-äthylamid, Bromacetyl-äthylamin $C_4H_8ONBr = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. Krystallmasse. F: 49° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 144). Übt starke Reizwirkung auf die Schleimhäute aus. — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentabromid in Benzol und Einw. von Wasser neben anderen Produkten eine geringe Menge Dibromessigsäure-äthylamid.

Chlorbromessigsäure-äthylamid, Chlorbromacetyl-äthylamin $C_4H_7ONClBr = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Beim Behandeln von Äthylamin in konz. Natronlauge mit einer äther. Lösung von Chlorbromacetylchlorid bei —5° bis —10° (MCKIE, *Soc.* **123**, 2214, 2215).

Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten aus Chloressigsäure-äthylamid durch Einw. von 2 Mol Phosphorpentabromid in Benzol und folgende Behandlung mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 142). — Monoklin prismatische Krystalle (KNAGGS, *Soc.* **125**, 1442). F: 87° (v. B., J., M.), 67,8° (McK.). Thermische Analyse des binären Systems mit Dichloressigsäure-äthylamid: McK., *Soc.* **123**, 2216; mit Chlorjodessigsäure-äthylamid: McK., *Soc.* **125**, 1077.

Dichlorbromessigsäure-äthylamid, Dichlorbromacetyl-äthylamin $C_4H_6ONCl_2Br = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_2Br$. *B.* Aus Dichloressigsäure-äthylamid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Brom und nachfolgendes Erwärmen mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 99). — Krystalle. F: 65—66°.

Dibromessigsäure-äthylamid, Dibromacetyl-äthylamin $C_4H_7ONBr_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr_2$. *B.* Aus N-Äthyl-acetamid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Brom, Destillation und Erwärmen mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 101). In geringer Menge neben anderen Produkten durch Erwärmen von Bromessigsäure-äthylamid mit 2 Mol Phosphorpentabromid in Benzol und Einw. von Wasser (v. B., J., MÜNCH, *A.* **453**, 144). — Krystalle (aus Methanol). F: 96° (v. B., J., H.).

Chlordibromessigsäure-äthylamid, Chlordibromacetyl-äthylamin $C_4H_6ONClBr_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CClBr_2$. *B.* Aus Chloressigsäure-äthylamid durch Einw. von Phosphorpentachlorid und 2 Atome Brom und Behandlung mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 102). — Krystalle. F: 46°.

Chlorjodessigsäure-äthylamid, Chlorjodacetyl-äthylamin $C_4H_7ONClI = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHClI$. *B.* Man läßt Jodmonochlorid auf Äthyl-[α.β-dichlor-vinyl]-äther einwirken und führt das entstandene Chlorjodacetylchlorid in das Äthylamid über (McKIE, *Soc.* **125**, 1076). — F: 79,4°. — Thermische Analyse der binären Gemische mit Dichloressigsäure-äthylamid und Chlorbromessigsäure-äthylamid: McK.

N-Äthyl-thioacetamid, Thioacetyläthylamin $C_4H_9NS = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf Thioessigsäure-O-propylester in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 308; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser. — Zersetzt sich bei der Einw. von heißem Alkali unter Bildung von Äthylamin.

Essigsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-acetamid $C_6H_{13}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_3$ (H 110). Einw. von Alkylmagnesiumhalogenid: MONTAGNE, *C. r.* **183**, 217.

Chloressigsäure-diäthylamid, N.N-Diäthyl-chloracetamid, Chloracetyl-diäthylamin $C_6H_{12}ONCl = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (E I 352). Kp_{10}: 112—113° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 411). — Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform: v. B., H.

Trichloressigsäure-diäthylamid, Trichloracetyl-diäthylamin $C_6H_{10}ONCl_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CCl_3$ (H 110). Konnte von v. BRAUN, HEYMONS (*B.* **62**, 411) nicht krystallinisch erhalten werden. Kp_{12}: 108—112°. — Reagiert auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad nicht mit Phosphorpentachlorid.

Trichloressigsäure-äthylimid-chlorid, N-Äthyl-trichloracetimidchlorid $C_4H_5NCl_4 = C_2H_5\cdot N{:}CCl\cdot CCl_3$. *B.* Durch Erwärmen von Essigsäure-äthylamid mit 4 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 146) oder von Dichloressigsäure-äthylamid mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol (v. B., J., M., *A.* **453**, 132). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 64—66°. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Trichloressigsäure-äthylamid.

Propionsäure-äthylamid, N-Äthyl-propionamid, Propionyläthylamin $C_5H_{11}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propionylchlorid und Äthylamin in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 100). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 100° (v. B., J., H.). — Liefert beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in wenig Benzol α.α-Dichlor-propionsäure-äthylimid-chlorid (v. B., J., MÜNCH, *A.* **453**, 134). Reaktion mit 2 Mol Phosphorpentachlorid: v. B., J., M. Liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Benzol, nachfolgender Einw. von 4 Atomen Brom, Destillation des Reaktionsgemisches und Erwärmung des Destillates mit Wasser α.α-Dibrom-propionsäure-äthylamid (v. B., J., H.).

α.α-Dichlor-propionsäure-äthylamid, [α.α-Dichlor-propionyl]-äthylamin $C_5H_9ONCl_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Dichlor-propionylchlorid durch Einw. von Äthylamin (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 126). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 51—52°. — Beim Behandeln mit 1 Mol Phosphorpentachlorid bildet sich α.α-Dichlor-propionsäure-äthylimid-chlorid.

α-Brom-propionsäure-äthylamid, [α-Brom-propionyl]-äthylamin $C_5H_{10}ONBr = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionylbromid und Äthylamin (v. BRAUN,

JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 98). — Krystalle. F: 60°. Kp: 114—115° (v. B., J., H.). — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol α-Chlor-α-brom-propionsäure-äthylimid-chlorid im Gemisch mit anderen Produkten (v. B., J., MÜNCH, *A.* **453**, 129). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Brom und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser entsteht [α.α-Dibrom-propionyl]-äthylamin (v. B., J., H.). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentabromid in Benzol auf 75° α.α-Dibrom-propionsäure-äthylimid-bromid (v. B., J., M.).

α-Chlor-α-brom-propionsäure-äthylamid, [α-Chlor-α-brom-propionyl]-äthylamin $C_5H_9ONClBr = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CClBr\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-α-brom-propionsäure-äthylimid-chlorid durch Behandeln mit Eiswasser und folgendes Erwärmen auf 80° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 130). — Krystalle (aus Ligroin). F: 54°. Kp_{16}: 105° (geringe Zersetzung). — Liefert beim Erwärmen mit einem äquimolekularen Gemisch von konz. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure α-Chlor-α-brom-propionsäure.

α.α-Dibrom-propionsäure-äthylamid, [α.α-Dibrom-propionyl]-äthylamin $C_5H_9ONBr_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propionyläthylamin bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Benzol, nachfolgender Einw. von 4 Atomen Brom, Destillation des Reaktionsgemisches und Erwärmen des Destillats mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 101). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Brom auf [α-Brom-propionyl]-äthylamin und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser (v. B., J., H.). Aus α.α-Dibrom-propionsäure-äthylimid-bromid durch Behandeln mit Eiswasser und folgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (v. B., J., MÜNCH, *A.* **453**, 129). — Krystalle (aus Ligroin). F: 60—61° (v. B., J., M.), 61° (v. B., J., H.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure α.α-Dibrom-propionsäure (v. B., J., M.).

N-Äthyl-thiopropionamid, Thiopropionyläthylamin $C_5H_{11}NS = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf Thiopropionsäure-O-propylester in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 308; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe viscose Flüssigkeit.

N.N-Diäthyl-propionamid, Propionyldiäthylamin $C_7H_{15}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot C_2H_5$ (H 111). Lösungsvermögen einer 30%igen wäßrigen Lösung für Benzoesäure, Brenzschleimsäure, Acetanilid oder Campher: C. H. Boehringer & Sohn, D.R.P. 403508; *C.* **1925** I, 1345; *Frdl.* **14**, 1473. — Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther oder Benzol Äthan, Diäthylketon, 3-Diäthylamino-3-äthyl-pentan und ein gelbes Öl (Kp_{13}: 142—148°), das mit Eisen(III)-chlorid-Lösung eine violette Färbung gibt [vielleicht α-Propionyl-propionsäure-diäthylamid] (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 48).

N.N-Diäthyl-propionamidin $C_7H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C(:NH)\cdot C_2H_5$ (H 111). $D_4^{14,5}$: 0,8971; $D_4^{14,8}$: 0,8956 (v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* **122**, 248). $n_\alpha^{14,5}$: 1,4580; $n_{He}^{14,5}$: 1,4611; $n_\beta^{14,5}$: 1,4686; $n_\gamma^{14,5}$: 1,4751; $n_\alpha^{14,8}$: 1,4578; $n_{He}^{14,8}$: 1,4609; $n_\beta^{14,8}$: 1,4685; $n_\gamma^{14,8}$: 1,4750.

l(+)-α-Brom-propionsäure-diäthylamid, l(+)-[α-Brom-propionyl]-diäthylamin $C_7H_{14}ONBr = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus l(−)-α-Brom-propionylchlorid und Diäthylamin in Äther bei —15° (FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **60**, 2452, 2454). — Kp_2: 86—88°. D^{20}: 1,298. $[\alpha]_{687}^{20}$: +4,3°; $[\alpha]_{578}^{20}$: +5,6°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +6,2° (unverd.).

α.α-Dichlor-propionsäure-äthylimid-chlorid, N-Äthyl-α.α-dichlor-propionimid-chlorid $C_5H_8NCl_3 = C_2H_5\cdot N:CCl\cdot CCl_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-propionamid durch Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 134). Durch Einw. von 1 Mol Phosphorpentachlorid auf α.α-Dichlor-propionsäure-äthylamid (v. B., J., M., *A.* **453**, 126). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{17}: 66—67°. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht α.α-Dichlor-propionsäure-äthylamid.

α-Chlor-α-brom-propionsäure-äthylimid-chlorid, N-Äthyl-α-chlor-α-brom-propionimidchlorid $C_5H_8NCl_2Br = C_2H_5\cdot N:CCl\cdot CClBr\cdot CH_3$. *B.* Entsteht, anscheinend durch andere chlor- und bromhaltige Produkte verunreinigt, aus α-Brom-propionsäure-äthylamid durch Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 129). — Kp_{15}: 75°. — Beim Behandeln mit Eiswasser und folgenden Erwärmen auf 80° entsteht α-Chlor-α-brom-propionsäure-äthylamid.

α.α-Dibrom-propionsäure-äthylimid-bromid, N-Äthyl-α.α-dibrom-propionimid-bromid $C_5H_8NBr_3 = C_2H_5\cdot N:CBr\cdot CBr_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-äthylamid durch Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentabromid in Benzol auf 75° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 129). — Liefert beim Behandeln mit Eiswasser und folgenden Erwärmen auf dem Wasserbad α.α-Dibrom-propionsäure-äthylamid.

α.α-Dichlor-buttersäure-äthylamid, [α.α-Dichlor-butyryl]-äthylamin $C_6H_{11}ONCl_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Dichlor-buttersäure-äthylimid-chlorid durch Einw. von Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 135). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 98—100°.

N.N-Diäthyl-butyramid, Butyryldiäthylamin $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 111). *B.* Aus Diäthylamin und Butyrylchlorid in Benzol (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 53). — Kp: 206°; Kp_{24}: 106° (M.); Kp_{12}: 92° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 411). Mit Wasser mischbar (M.). — Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform: v. B., H. Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther, Dipropyläther oder Benzol und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser oder Destillieren je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen an Methan, Methylpropylketon und 2-Diäthylamino-2-methyl-pentan; in freies Methyljodid enthaltenden Reaktionslösungen bilden sich außerdem Äthan und 3-Diäthylamino-3-methyl-hexan (M., *C. r.* **186**, 875; **187**, 128; *A. ch.* [10] **13**, 62, 78, 80, 81; vgl. a. M., *C. r.* **183**, 218). In analoger Weise erhält man bei gleichzeitiger Einw. von Methylmagnesiumjodid und Butylbromid 2-Diäthylamino-2-methyl-pentan und 4-Diäthylamino-4-methyl-nonan (M., *C. r.* **187**, 129; *A. ch.* [10] **13**, 103). Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther oder Benzol und nachfolgendem Zersetzen mit Wasser Äthan, Äthylpropylketon und 3-Diäthylamino-3-äthyl-hexan (M., *A. ch.* [10] **13**, 53; vgl. a. M., *C. r.* **183**, 218). — Pikrat. F: 55° (M., *A. ch.* [10] **13**, 53).

α.α-Dichlor-buttersäure-äthylimid-chlorid, N-Äthyl-α.α-dichlor-butyrimidchlorid $C_6H_{10}NCl_3 = C_2H_5\cdot N{:}CCl\cdot CCl_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem Buttersäure-äthylamid durch Einw. von 3 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 135). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 72—75°. — Durch Einw. von Wasser entsteht α.α-Dichlor-buttersäure-äthylamid.

N-Äthyl-isobutyramid, Isobutyryläthylamin $C_6H_{13}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Äthylamin in Benzol (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 98). — Krystalle. F: 68°. Kp_{14}: 105—107°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Benzol auf dem Wasserbad unter Chlorwasserstoff-Entwicklung Isobuttersäure-äthylimid-chlorid (v. B., J., MÜNCH, *A.* **453**, 127); bei längerem Erwärmen der Reaktions-Lösung, ebenso bei kurzem Kochen in wenig Benzol, entsteht α-Chlor-isobuttersäure-äthylimid-chlorid. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Brom und nachfolgendem Erwärmen des Reaktionsgemisches entsteht α-Brom-isobuttersäure-äthylamid (v. B., J., H.).

α-Chlor-isobuttersäure-äthylamid, [α-Chlor-isobutyryl]-äthylamin $C_6H_{12}ONCl = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Chlor-isobuttersäure-äthylimid-chlorid durch Verseifung (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 127). — Krystalle. F: 38—39°. Kp_{15}: 80° (v. B., J., HEYMONS, *B.* **60**, 99). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und nachfolgender Destillation α-Chlor-isobuttersäure-äthylimid-chlorid (v. B., J., H.).

α-Brom-isobuttersäure-äthylamid, [α-Brom-isobutyryl]-äthylamin $C_6H_{12}ONBr = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobutyryläthylamin bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Brom und nachfolgendem Erwärmen mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, HEYMONS, *B.* **60**, 98). — Krystalle. F: 57°.

N.N-Diäthyl-isobutyramid, Isobutyryldiäthylamin $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Lösungsvermögen einer 50%igen wäßrigen Lösung für Nitrobenzol, Menthon oder Cyclohexanol: C. H. Boehringer & Sohn, D.R.P. 403508; *C.* **1925** I, 1345; *Frdl.* **14**, 1473.

α-Chlor-isobuttersäure-äthylimid-chlorid, N-Äthyl-α-chlor-isobutyrimidchlorid $C_6H_{11}NCl_2 = C_2H_5\cdot N{:}CCl\cdot CCl(CH_3)_2$. *B.* Entsteht aus N-Äthyl-isobutyramid durch längeres Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in viel Benzol sowie durch kurzes Kochen in wenig Benzol (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 127). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Chlor-isobuttersäure-äthylamid und nachfolgender Destillation (v. B., J., HEYMONS, *B.* **60**, 99). — Kp: 160° (v. B., J., M.; v. B., J., H.).

N.N-Diäthyl-isovaleramid, Isovaleryl-diäthylamin, Valyl $C_9H_{19}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 111). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1059; vgl. a. BRENNER, *Pharm. Ber.* **2**, 149; *C.* **1928** I, 377.

Methyläthylessigsäure-diäthylamid, dl-Valeryl-diäthylamin $C_9H_{19}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{11}: 84—86° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 412). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid Methyläthylessigsäure-diäthylamid-chlorid und 1-Chlor-1-diäthylamino-2-methyl-buten-(1) (S. 600).

1.1-Dichlor-1-diäthylamino-2-methyl-butan, N.N-Diäthyl-dl-valeramidchlorid $C_9H_{19}NCl_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CCl_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 1-Chlor-1-diäthylamino-2-methyl-buten-(1) beim Behandeln von Methyläthylessigsäure-diäthylamid mit Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 412). — Schwer löslich in Petroläther. — Wird durch Wasser momentan zu Methyläthylessigsäure-diäthylamid hydrolysiert. Reagiert mit Anilin in Chloroform energisch unter Bildung von Methyläthylessigsäure-[N.N-diäthyl-N'-phenyl-amidin].

α-Brom-isocapronsäure-äthylamid, [α-Brom-isocaproyl]-äthylamin $C_8H_{16}ONBr = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isocaproylbromid und Äthylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 355). — Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 93°.

β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid $C_{10}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Crotonsäure-diäthylamid und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther (MAXIM, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 101; *C.* **1929** I, 2161). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 224°; Kp_{28}: 123°.

Pelargonsäure-diäthylamid, Pelargonoyldiäthylamin $C_{13}H_{27}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pelargonsäurechlorid und Diäthylamin in Benzol in einer Kältemischung (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 75). — Wenig bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{16}: 167—169. Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther oder Benzol je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen an Äthan, Äthyl-n-octyl-keton und 3-Diäthylamino-3-äthyl-undecan.

α.α.ι.κ-Tetrachlor-undecylsäure-äthylamid $C_{13}H_{23}ONCl_4 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen von Undecylensäure-äthylamid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eiswasser und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 413). — $Kp_{0,2}$: ca. 180°.

Palmitinsäure-äthylamid, Palmitoyläthylamin $C_{18}H_{37}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäurechlorid durch Einw. von salzsaurem Äthylamin in Äther (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 137). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 72°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und folgenden Erwärmen mit Wasser α.α-Dichlor-palmitinsäure-äthylamid.

α.α-Dichlor-palmitinsäure-äthylamid, [α.α-Dichlor-palmitoyl]-äthylamin $C_{18}H_{35}ONCl_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäure-äthylamid durch Erwärmen mit mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und folgendes Kochen mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 137). — Krystallmasse. F: 40—41°.

Stearinsäure-äthylamid, Stearoyläthylamin $C_{20}H_{41}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. F: 78° (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 138). — Liefert beim Erwärmen mit mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit Wasser α.α-Dichlor-stearinsäure-äthylamid.

α.α-Dichlor-stearinsäure-äthylamid $C_{20}H_{39}ONCl_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$. *B.* Aus Stearinsäure-äthylamid durch Behandeln mit mehr als 3 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und folgendes Kochen mit Wasser (v. BRAUN, JOSTES, MÜNCH, *A.* **453**, 138). — F: 45—49°.

Crotonsäure-diäthylamid, Crotonoyldiäthylamin $C_8H_{15}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf Crotonoylchlorid in Benzol (MAXIM, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 106; *C.* **1929** I, 2161). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{756}: 224—225°; Kp_{23}: 113°. — Liefert mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther β-Methyl-n-valeriansäure-diäthylamid; reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid.

Undecylensäure-äthylamid $C_{13}H_{25}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH : CH_2$. Krystalle. F: 35° (v. BRAUN, HEYMONS, *B.* **62**, 413). — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eiswasser und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad α.α.ι.κ-Tetrachlor-undecylsäure-äthylamid.

Oxalsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-oxamid $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 112; E I 352). *B.* Bei 2—3 Wochen langer Oxydation von 7.9-Diäthyl-harnsäureglykol mit 30%igem Wasserstoffperoxyd unterhalb 30° (SLOTTA, *J. pr.* [2] **110**, 271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180° (S.). — Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol (DE PLAZA, *An. Soc. españ.* **24**, 732; *C.* **1927** I, 2653).

Dithiooxalsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-dithiooxamid $C_6H_{12}N_2S_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 113). *B.* Die Dinatriumverbindung bildet sich aus Dinatrium-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan und Äthylsenföl in Stickstoffatmosphäre, neben Tetraphenyl-äthylen (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 13). — Bei 24-stdg. Stehen mit konz. Salzsäure liefert die Dinatriumverbindung Oxalsäure.

Oxalsäure-äthylester-diäthylamid, Diäthyloxamidsäure-äthylester, Diäthyloxamäthan $C_8H_{15}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 113). *B.* Beim Kochen von Oxalsäurediäthylester mit 1 Mol Diäthylamin (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 217). — Kp_{14}: 127° (B.). Gibt mit Äthylmagnesiumbromid bei tiefen Temperaturen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen α-Oxy-diäthylessigsäure-diäthylamid und Propionylameisensäure-diäthylamid und Spuren Dipropionyl (B., *C. r.* **184**, 825; *A. ch.* [10] **9**, 218). Liefert bei gelindem Kochen

mit 4 Mol Phenylmagnesiumbromid Benzilsäure-diäthylamid und Diphenyl (McKenzie, Duff, *B.* **60**, 1336); bei —15° entsteht außerdem noch Phenylglyoxylsäure-diäthylamid (B.).

Oxalsäure-bis-diäthylamid, Tetraäthyloxamid $C_{10}H_{20}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester in Benzol auf Äthylmagnesiumbromid und Diäthylamin in Äther + Benzol (Barré, *C. r.* **185**, 1051; *A. ch.* [10] **9**, 258). — Hellgelbe, sehr hygroskopische Nadeln. F: 31—32°. Kp_4: 142°. Löslich in Wasser und in allen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther, Benzol oder Toluol je nach den Bedingungen wechselnde Mengen Propionylameisensäure-diäthylamid, α-Diäthylamino-buttersäure-diäthylamid und andere Produkte.

Malonsäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-malonamid $C_5H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Malonsäure-äthylester-amid und überschüssiger Äthylamin-Lösung (West, *Soc.* **127**, 750). — Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 123°.

Malonsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-malonamid $C_7H_{14}O_2N_2 = (C_2H_5\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$ (H 114). *B.* Aus Malonsäurediäthylester und wäßriger, 33%iger Äthylamin-Lösung in Gegenwart von wenig Natriumhydroxyd anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (Backes, West, Whiteley, *Soc.* **119**, 366). Aus Brommalonsäure-bis-äthylamid oder Dibrommalonsäure-bis-äthylamid durch 2-stdg. Behandlung mit Kaliumjodid in Eisessig bei Zimmertemperatur oder schneller oberhalb 60° (B., W., Wh.). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther oder Benzol). F: 149°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äthylacetat, Aceton, Chloroform und Essigsäure, schwerer in Benzol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther, unlöslich in Äther. — Liefert mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_7H_{12}O_2N_2S_2$ [Krystalle (aus Alkohol); sintert bei 186°; F: 202°] (Naik, Bhat, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 527; *C.* **1928** I, 1759).

Malonsäure-äthylamid-nitril, Cyanessigsäure-äthylamid, Cyanacetyl-äthylamin $C_5H_8ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Schütteln von Cyanessigester mit Äthylamin-Lösung und einer Spur Natronlauge bei 0° und Aufbewahren der Reaktions-Lösung bei Zimmertemperatur (Naik, Bhat, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 551; *C.* **1928** I, 1759). — Nadeln (aus Benzol). F: 74°. Leicht löslich in Chloroform, Äthylacetat, Eisessig, Methanol, Alkohol, Wasser, Aceton und Nitrobenzol, löslich in Benzol und Toluol, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther.

Brommalonsäure-amid-äthylamid, N-Äthyl-C-brom-malonamid $C_5H_9O_2N_2Br = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf N-Äthyl-malonamid in heißem Eisessig (West, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 161°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Jodwasserstoffsäure in 4% Wasser und 2% Essigsäure enthaltendem Methanol bei 25° und 30,2°: W.

Brommalonsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-C-brom-malonamid $C_7H_{13}O_2N_2Br = (C_2H_5\cdot NH\cdot CO)_2CHBr$. *B.* Aus Malonsäure-bis-äthylamid und 1 Mol Brom in warmem Chloroform (Backes, West, Whiteley, *Soc.* **119**, 366). — Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 160°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Äthylacetat, schwer in Benzol und Benzin, unlöslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Liefert mit Chlor in Chloroform Chlorbrommalonsäure-bis-äthylamid (West, *Soc.* **121**, 2201). Bei Behandlung mit Kaliumjodid in Eisessig entsteht Malonsäure-bis-äthylamid (B., W., Wh.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Jodwasserstoffsäure in 4% Wasser und 2% Essigsäure enthaltendem Methanol bei 25° und 30,2°: W., *Soc.* **127**, 753.

Chlorbrommalonsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-C-chlor-C-brom-malonamid $C_7H_{12}O_2N_2ClBr = (C_2H_5\cdot NH\cdot CO)_2CClBr$. *B.* Beim Behandeln von Brom- oder Dibrommalonsäure-bis-äthylamid mit Chlor in Chloroform (West, *Soc.* **121**, 2201). — Nadeln (aus Benzol). F: 122°. Leicht löslich in Aceton, Essigsäure, Chloroform, Alkohol und Benzol.

Dibrommalonsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-C.C-dibrom-malonamid $C_7H_{12}O_2N_2Br_2 = (C_2H_5\cdot NH\cdot CO)_2CBr_2$. *B.* Durch Kochen von Brommalonsäure-bis-äthylamid mit etwas mehr als 1 Mol Brom in Chloroform (Backes, West, Whiteley, *Soc.* **119**, 360, 367). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 78° (B., W., Wh.; Gupta, Thorpe, *Soc.* **121**, 1902). Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwer in Petroläther (B., W., Wh.). — Liefert mit Chlor in Chloroform Chlorbrommalonsäure-bis-äthylamid (West, *Soc.* **121**, 2201). Bei Behandlung mit Kaliumjodid in Eisessig entsteht Malonsäure-bis-äthylamid (B., W., Wh.). Reagiert nicht mit Dimethylanilin (G., Th.). Beim Erhitzen einer Mischung von Dibrommalonsäure-bis-äthylamid und 2.4-Dibrom-anilin mit Salzsäure im Rohr auf 120° bildet sich 2.4.6-Tribrom-anilin (B., W., Wh.).

α-Thiomalonsäure-α-äthylamid $C_5H_9O_2NS = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich bei der Einw. von kalter Natronlauge auf Äthylaminothioformylmalonsäure-diäthylester (s. u.) (Worrall, *Am. Soc.* **50**, 1458). — $NaC_5H_8O_2NS$. Plättchen von bitterem Geschmack. Zersetzt sich bei 148—149°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich

in organischen Lösungsmitteln außer Aceton. Reagiert in Wasser gegen Phenolphthalein alkalisch. Fällt auch aus salzsaurer Lösung als Natriumsalz aus. Gibt mit Silbernitrat Silbersulfid.

Bernsteinsäure-äthylester-diäthylamid, N.N-Diäthyl-succinamidsäure-äthylester $C_{10}H_{19}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Reagiert mit Äthylmagnesiumbromid unter Bildung von α.β-Dipropionyl-äthan und β-Propionyl-propionsäure-diäthylamid (HUAN, *C. r.* **188**, 1176).

Bernsteinsäure-bis-diäthylamid, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-succinamid $C_{12}H_{24}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. Gibt bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther geringe Mengen α.β-Dipropionyl-äthan und viel β-Propionyl-propionsäure-diäthylamid (HUAN, *C. r.* **188**, 1174).

Glutarsäure-bis-diäthylamid $C_{13}H_{26}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. Gibt bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid α.γ-Dipropionyl-propan, γ-Propionyl-buttersäure-diäthylamid und 3-Diäthylamino-3-äthyl-nonanon-(7) (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **180**, 1345; vgl. a. BL., *C. r.* **173**, 314).

Diäthylmalonsäure-äthylester-diäthylamid $C_{13}H_{25}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthylmalonsäure-äthylester-chlorid oder [Diäthylmalonsäure-mono-äthylester]-anhydrid und Diäthylamin in Benzol (DUMESNIL, *Bl.* [4] **31**, 689). — Kp_{28}: 170°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Dimethylmaleinsäure-mono-äthylamid $C_8H_{13}O_3N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3){:}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Äthylaminsalz entsteht aus Dimethylmaleinsäureanhydrid und Äthylamin in Äther unter Kühlung (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 175). — Äthylaminsalz $C_8H_{13}O_3N + C_2H_7N$. Hygroskopische Masse. Leicht löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion.

Äthylaminothioformyl-malonsäure-diäthylester $C_{10}H_{17}O_4NS = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und Äthylsenföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — Nadeln. F: 51—52°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, leicht in wäßr. Alkalien. — Zersetzt sich vollständig beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalien; bei Einw. von kalter Natronlauge entsteht das Natriumsalz des α-Thiomalonsäure-α-äthylamids. — Natriumsalz. Löslich in kaltem Wasser.

[GOTTFRIED]

Äthylcarbamidsäure $C_3H_7O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO_2H$ (E I 353). — Äthylaminsalz $C_3H_7O_2N + C_2H_7N$. Bei der Einw. von Silbernitrat-Lösung in der Kälte fällt Silbercarbonat aus (ANSCHÜTZ, *A.* **461**, 163).

Äthylcarbamidsäure-äthylester, Äthylurethan $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 114; E I 353). Löslichkeit in Wasser bei 15,5: FÜHNER, *B.* **57**, 514. Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: COLLANDER, BÄRLUND, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Heft 9, S. 9. Verzögert die Sedimentation von Kaolin in Wasser (RONA, GYÖRGY, *Bio. Z.* **105**, 134). Diffusion einer wäßr. Lösung durch Kollodium-Membranen: FUJITA, *Bio. Z.* **170**, 19. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 20°: C., B., *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Heft 9, S. 10; vgl. a. FÜHNER, *Bio. Z.* **120**, 147. Einfluß auf die Adsorption von Adrenalin aus wäßr. Lösungen durch Tierkohle: ZONDEK, BANSI, *Bio. Z.* **195**, 381. Einfluß auf die Membranpotentiale von Kollodium-Membranen: ANSELMINO, *Pflügers Arch. Physiol.* **220**, 634; *C.* **1929** I, 1125. — Narkotische Wirkung: FÜ., *Bio. Z.* **120**, 147, 155.

Äthylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_5H_{10}O_2NCl = C_2H_5\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] und Äthylamin in Alkohol + Benzol unter Kühlung (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 143; Chem. Fabr. Schering, D.R.P. 442413; *C.* **1927** II, 636; *Frdl.* **15**, 1703). — Dickes Öl. Kp_{10}: 94—95° (SCH., P., R.); Kp_{12}: 110—111° (Chem. Fabr. Scher.). Unlöslich in Wasser (Chem. Fabr. Scher.). — Geht beim Eintragen in konzentrierte wäßrig-alkoholische Natronlauge und nachfolgenden Erwärmen in β-Äthylamino-äthylalkohol über (Chem. Fabr. Scher.; SCH., PR., R.).

Äthylharnstoff $C_3H_8ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 115; E I 353). *B.* Aus Äthylamin und Nitroharnstoff in Wasser unter Kühlung (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1797). Bei 4-stdg. Erhitzen von Allophansäureäthylester und Äthylamin mit oder ohne Alkohol auf 150° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1919). — Krystalle (aus Benzol). F: 92,1—92,4° (D., BL.). — Löslichkeit in Alkohol (79,55 g in 100 g Lösungsmittel) und Chinolin und in äquimolekularen Gemischen beider: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 19,5°: ROY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 315; *C.* **1928** I, 659. — Liefert bei der Einw. von Chloracetylchlorid in etwas Äther auf dem Wasserbad N-Äthyl-N'-chloracetyl-harnstoff (ANDREASCH, *M.* **43**, 487). Beim Erwärmen mit Cyanessigsäure und Acetanhydrid

unter Feuchtigkeitsausschluß auf 75° entsteht N-Äthyl-N'-cyanacetyl-harnstoff (Bi., Peukert, *B.* **58**, 2191). Gibt mit Äthylisocyanat bei 100° Äthyl-äthylaminoformyl-carbodiimid (S. 613) (Bi., J., *B.* **56**, 1922). Reaktion mit Phenylisocyanat: Bi., Beck, *B.* **58**, 2190. — Wird durch Magen- und Sojabohnen-Urease nicht gespalten (Luck, Seth, *Biochem. J.* **18**, 1230).

H 115, Z. 21 v. o. statt „Cyanursäurediäthylester" lies „Isocyanursäurediäthylester".

N.N'-Diäthyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = CO(NH\cdot C_2H_5)_2$ (H 115; E I 353). *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit Äthylamin-hydrochlorid auf 160—170° (Davis, Blanchard, *Am. Soc.* **45**, 1818). Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf Diäthylcarbodiimid (S. 613) in der Wärme (Staudinger, Hauser, *Helv.* **4**, 881). Beim Erhitzen von 1.3-Bis-[ω-äthyl-ureido]-benzol auf 230° (Lorang, *R.* **46**, 648). — Sublimierbar (Lo.). Zeigt keinen piezoelektrischen Effekt (Hettich, Schleede, *Z. Phys.* **50**, 254; *C.* **1929** I, 1893). Verteilung zwischen Wasser und Äther bei 20—22°: Collander, Bärlund, *Comment. biol. Helsingfors* **2** [1926], Heft 9, S. 9. Diffusion durch Agar-Membranen: Anselmino, *Bio. Z.* **192**, 418. Durchlässigkeit von Rinder-Erythrocyten für N.N'-Diäthyl-harnstoff: Mond, Hoffmann, *Pflügers Arch. Physiol.* **219**, 475; *C.* **1928** II, 682. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 19,5°: Roy, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 316; *C.* **1928** I, 659; bei 20°: C., B., *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Heft 9, S. 10. Adsorption aus wäßr. Lösung an Blutkohle: Warburg, *Bio. Z.* **119**, 158. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 160—170° N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff und N.N'-Diphenyl-harnstoff (D., Bl.). — Wird durch Urease aus den Samen von Robinia pseudacacia (Pin Yin Yi, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30**, 190; *C.* **1920** III, 151) oder durch Magen- und Sojabohnen-Urease (Luck, Seth, *Biochem. J,* **18**, 1230) nicht gespalten.

N-Äthyl-N'-chloracetyl-harnstoff $C_5H_9O_2N_2Cl = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (E I 353). *B.* Bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf Äthylharnstoff in etwas Äther (Andreasch, *M.* **43**, 487). — Nadeln (aus Wasser). F: 138°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther. Reizt die Haut. — Liefert bei der Einw. von Kaliumsulfit in verd. Alkohol das Kaliumsalz des Sulfoessigsäure-[ω-äthyl-ureids] (S. 609).

N-Äthyl-N'-propionyl-harnstoff $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 116; E I 353). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte wäßrige Lösung von 1 Mol Propionamid und Behandeln des entstandenen N-Chlor-propionamids mit 2 Mol 40%iger Natronlauge (Roberts, *Soc.* **123**, 2780, 2781). — Die Suspension in 10%iger Natronlauge liefert beim Einleiten von Chlor N(oder N')-Chlor-N-äthyl-N'-propionyl-harnstoff (scharf riechendes, blaßgelbes, zähflüssiges Öl).

N-Äthyl-N'-isovaleryl-harnstoff $C_8H_{16}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von N-Äthyl-N'-[α-brom-isovaleryl]-harnstoff mit Kaliumsulfit-Lösung (Andreasch, *M.* **45**, 5). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig in der Kälte.

N-Äthyl-N'-[α-brom-isovaleryl]-harnstoff, Äthylbromural $C_8H_{15}O_2N_2Br = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von α-Brom-isovalerylchlorid auf Äthylharnstoff auf dem Wasserbad (Andreasch, *M.* **45**, 5). — Krystallpulver (aus Wasser). F: ca. 110°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Kaliumsulfit-Lösung N-Äthyl-N'-isovaleryl-harnstoff.

Oxalsäure-mono-[ω-äthyl-ureid], ω-Äthyl-oxalursäure $C_5H_8O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ (H 116). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht in geringer Menge bei 2—3 Wochen langer Einw. von 30%igem Wasserstoffperoxyd auf 9-Äthyl-harnsäureglykol (Syst. Nr. 4172) unterhalb 30° (Slotta, *J. pr.* [2] **110**, 271). — $NH_4C_5H_7O_4N_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 232° (Zers.).

N-Äthyl-N'-cyanacetyl-harnstoff $C_6H_9O_2N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylharnstoff, Cyanessigsäure und Acetanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß auf 75° (Biltz, Peukert, *B.* **58**, 2191). — Prismen (aus Wasser). F: 167° (korr.) Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, Essigester, Benzol und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit 2 n-Ammoniak auf dem Wasserbad 4-Amino-3-äthyl-uracil (Syst. Nr. 3615)

1-Äthyl-biuret $C_4H_9O_2N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 116). *B.* Beim Erhitzen von Allophansäure-methylester mit 33%iger wäßriger Äthylamin-Lösung im Rohr auf 100° (Biltz, Jeltsch, *B.* **56**, 1920). Durch Erwärmen von Äthylamin mit Nitrobiuret und Wasser (Davis, Blanchard, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Nadeln (aus wenig Alkohol oder Wasser). F: 154° (korr.) (Bi., J.), 154—154,5° (D., Bl.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, löslich in Aceton, schwer löslich in Äther und Petroläther (Bi., J.). — Zeigt keine Biuretreaktion (Bi., J.). Bei der Einw. von Acetylchlorid erhält man 1-Äthyl-1(oder 5)-acetyl-biuret [Prismen (aus Wasser); F: 160—162° (korr.)] (Bi., J.).

1.3-Dimethyl-5-äthyl-biuret $C_6H_{13}O_2N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin (Syst. Nr. 4575) und alkoholischer Äthylamin-Lösung unter Erwärmen (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 301). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin.

N-Äthyl-N'-sulfoacetyl-harnstoff, Sulfoessigsäure-[ω-äthyl-ureid] $C_5H_{10}O_5N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von N-Äthyl-N'-chloracetyl-harnstoff mit Kaliumsulfit in verd. Alkohol (ANDREASCH, *M.* **43**, 488). — Kaliumsalz. Sehr leicht löslich. — $Ba(C_5H_9O_5N_2S)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Äthylcyanamid bzw. **Äthylcarbodiimid** $C_3H_6N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CN$ bzw. $C_2H_5\cdot N:C:NH$ (H 116). Beim Leiten von Selenwasserstoff in eine äther. Lösung von Äthylcyanamid unter Stickstoff entsteht Äthylselenharnstoff (S. 610) (H. SCHMIDT, *B.* **54**, 2068).

Äthylguanidin $C_3H_9N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. $C_2H_5\cdot N:C(NH_2)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid mit ca 30%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **154**, 295) oder von S-Methyl-N-äthyl-isothioharnstoff-hydrojodid mit 25%iger wäßriger Ammoniak-Lösung (SCH., K., *H.* **154**, 297). — Physiologisches Verhalten: ALLES, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 260, 273; *C.* **1926** II, 2084. — $C_3H_9N_3 + HAuCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 100—103° (SCH., K.). — $2C_3H_9N_3 + H_2PtCl_6$ (bei 105—110°). Prismen. Zersetzt sich bei 188—190° (SCH., K.). — Trithiocarbonat $2C_3H_9N_3 + CH_2S_3$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylguanidin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Alkohol im Rohr auf 100° (STRACK, *H.* **180**, 201, 209). Gelbrote Krystalle. F: 165° (unkorr.). — Pikrat $C_3H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 178—180° (SCH., K.). — Pikrolonat $C_3H_9N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Sintert bei 277° und zersetzt sich bei 285° (SCH., K.).

N.N-Dimethyl-N'-äthyl-guanidin $C_5H_{13}N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei 7-tägigem Aufbewahren von Dimethylcyanamid mit Äthylamin und Äthylamin-hydrochlorid im Rohr (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 172). Beim Aufbewahren von S.N.N-Trimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid mit ca. 30%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **154**, 299) oder von S-Methyl-N-äthyl-isothioharnstoff-hydrojodid (SCHE., K., *H.* **158**, 91) oder von S.N-Diäthyl-isothioharnstoff-hydrobromid mit einer 33%igen Dimethylamin-Lösung (SCHO., P., R.). — $C_5H_{13}N_3 + HAuCl_4$. Nadeln oder Blättchen. F: 82—84° (SCHE., K., *H.* **154**, 300; **158**, 91). — $2C_5H_{13}N_3 + H_2PtCl_6$. Prismen. F: 165—168° (Zers.) (SCHE., K., *H.* **158**, 92). Sehr leicht löslich in Wasser (SCHE., K., *H.* **154**, 300). — Pikrat $C_5H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: ca. 148—152° (SCHE., K., *H.* **154**, 301), 149—151° (SCHO., P., R.). — Pikrolonat $C_5H_{13}N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Sintert bei 165°; F: 174° (SCHE., K., *H.* **154**, 301).

1-Äthyl-biguanid, N-Äthyl-N'-guanyl-guanidin $C_4H_{11}N_5 = C_2H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form (H 117). Wirkung auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 296; *C.* **1929** II, 1938.

Azodicarbonsäure-bis-äthylamid $C_6H_{12}O_2N_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ (E I 354). Liefert bei der Einw. von α-Naphthylamin in siedendem Alkohol 4-[α.β-Bis-äthylaminoformyl-hydrazino]-naphthylamin-(1) (Syst. Nr. 2083) (DIELS, *A.* **429**, 45).

N'-Nitro-N-äthyl-guanidin $C_3H_8O_2N_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Aus Nitroguanidin und 10%iger wäßriger Äthylamin-Lösung bei 60—70° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304; D., ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 450; *C.* **1927** I, 2295). — Würfel. F: 147° bis 148° (D., L.; D., A.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther (D., L.). Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure und gibt dann auf Zusatz von Diphenylamin eine blaue Färbung (D., L.). Zersetzt sich langsam in siedendem Wasser (D., L.).

Äthylthiocarbamidsäure $C_3H_7ONS = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot SH$ bzw. desmotrope Form (H 117; E I 355). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Leiten von Kohlenoxysulfid durch eine Lösung von Äthylamin in alkoh. Kalilauge (KALLENBERG, *B.* **56**, 320). — Das Kaliumsalz liefert bei 2-tägiger Einw. von linksdrehendem brombernsteinsaurem Natrium unter Eiskühlung rechtsdrehende S-Äthylaminoformyl-thioäpfelsäure (s. u.). — Kaliumsalz. Nadeln.

[Äthylaminoformyl-mercapto]-bernsteinsäure, S-Äthylaminoformyl-thioäpfelsäure $C_7H_{11}O_5NS = C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot S\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Bei 48-stdg. Einw. von linksdrehendem brombernsteinsaurem Natrium auf äthylthiocarbamidsaures Kalium in Wasser unter Eiskühlung (KALLENBERG, *B.* **56**, 320). — Tafeln (aus Essigester). F: 134—135°. $[\alpha]_D$: + 103,5° (Alkohol; c = 1,5). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in Chloroform

und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. — Zersetzt sich bei der Einw. von Alkalien oder konz. Ammoniak unter Bildung von optisch unreiner rechtsdrehender Thioäpfelsäure und anderen Produkten. Beim Behandeln mit kalter konzentrierter Salzsäure entsteht rechtsdrehende 3-Äthyl-2.4-dioxo-thiazolidin-essigsäure-(5) (Syst. Nr. 4330), beim Erhitzen mit verd. Säuren erhält man außer der racemischen Form dieser Verbindung noch rechtsdrehende Thioäpfelsäure.

b) Inaktive Form. *B.* Analog der linksdrehenden Form unter Verwendung von dl-brombernsteinsaurem Natrium (KALLENBERG, *B.* **56**, 322). Beim Behandeln von dl-3-Äthyl-2.4-dioxo-thiazolidin-essigsäure-(5) mit Alkali (K.). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142° (Zers.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure dl-3-Äthyl-2.4-dioxo-thiazolidin-essigsäure-(5).

Äthylthioharnstoff $C_3H_8N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 117; E I 355). F: 144° (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 422). — Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 172; *C.* **1929** I, 22.

N.N-Dimethyl-N'-äthyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(CH_3)_2$ (H 118). *B.* Aus Dimethylamin beim Behandeln mit Äthylsenföl in Wasser (LECHER, GRAF, *A.* **438**, 162).

N.N'-Diäthyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 118; E I 355). Entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 338).

S-Methyl-N-äthyl-isothioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot C(S\cdot CH_3){:}NH$ bzw. desmotrope Form (E I 355). Das Hydrojodid gibt beim Stehenlassen mit 25%igem wäßrigem Ammoniak Äthylguanidin (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **154**, 297); reagiert analog mit 33%iger wäßriger Dimethylamin-Lösung unter Bildung von N.N-Dimethyl-N'-äthyl-guanidin (SCH., K., *H.* **158**, 91).

4-Äthyl-thiosemicarbazid $C_3H_9N_3S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$ (H 119; E I 355). Gibt bei der Kondensation mit ω-Brom-acetophenon in alkoh. Lösung das Hydrobromid des 2-Äthylimino-5-phenyl-dihydro-1.3.4-thiodiazins (Syst. Nr. 4548) und ein weiteres, nicht näher definiertes Produkt (BOSE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 113; *C.* **1926** I, 1199).

Äthylthiocarbamidsäure-azid $C_3H_6N_4S = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N_3$ (E I 355). F: 66° (Zers.) (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* **52** II, 102). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Äthylaminsulfonitril $C_3H_6NS = C_2H_5\cdot NH\cdot C{:}N{:}S(?)$ (isoliert als Chloroplatinat $2C_3H_6NS + H_2PtCl_6$). — $C_3H_6N_4S + HgO$. Nadeln.

Äthyldithiocarbamidsäure $C_3H_7NS_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CS_2H$ (H 119; E I 355). Vulkanisationsbeschleunigende Wirkung des Äthylaminsalzes in Abwesenheit und Gegenwart von Zinkoxyd: TWISS, BRAZIER, THOMAS, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 85 T; *C.* **1922** IV, 53. — $NaC_3H_6NS_2 + 4H_2O$. Schmilzt bei 98° im Krystallwasser, das erst bei 150° abgegeben wird (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 467). — $Co(C_3H_6NS_2)_3$. Krystallisiert schlecht. F: 173° (C.).

Bis-[äthylamino-thioformyl]-disulfid, N.N'-Diäthyl-thiuramdisulfid $C_6H_{12}N_2S_4 = [C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot S-]_2$ (H 119). *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von äthyldithiocarbamidsaurem Natrium mit Polythionat-Lösung bei Zimmertemperatur (Silesia Verein chem. Fabr., D.R.P. 444014; *C.* **1927** II, 637; *Frdl.* **15**, 190). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 74°.

Äthylselenharnstoff $C_3H_8N_2Se = C_2H_5\cdot NH\cdot CSe\cdot NH_2$ (E I 355). *B.* Zur Bildung durch Leiten von Selenwasserstoff in eine äther. Lösung von Äthylcyanamid (E I **4**, 355) vgl. H. SCHMIDT, *B.* **54**, 2068. — Leicht löslich in warmem Wasser. — Ist unter Luftabschluß im Dunkeln haltbar; wird am Licht unter Abspaltung von Selen rot. Die wäßr. Lösung gibt mit Bleiacetat-Lösung und Alkali Bleiselenid. Gibt beim Erhitzen mit Allylbromid und Alkohol unter Druck bei 60—70° N-Äthyl-Se-allyl-isoselenharnstoff-hydrobromid.

N-Äthyl-Se-allyl-isoselenharnstoff $C_6H_{12}N_2Se = C_2H_5\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot Se\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. — $C_6H_{12}N_2Se + HBr$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylselenharnstoff mit Allylbromid und Alkohol im Rohr auf 60—70° (H. SCHMIDT, *B.* **54**, 2069). Krystalle. F: 115°. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit Silbernitrat eine Fällung von Silberbromid.

N.N.N'.N''-Tetramethyl-N'-äthyl-guanidin $C_7H_{17}N_3 = C_2H_5\cdot N(CH_3)\cdot C({:}N\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus S.N.N'-Trimethyl-N-äthyl-isothioharnstoff durch Erhitzen mit Dimethylamin in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid im Rohr auf 100° (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 70). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 61,5—63° (korr.).

N.N'-Dimethyl-N-äthyl-thioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = C_2H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Methylsenföl mit Methyläthylamin in Wasser (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 68). — Öl.

N-Methyl-N.N'-diäthyl-thioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = C_2H_5\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von Äthylsenföl und Methyläthylamin in Wasser (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 68). — Flüssigkeit. Läßt sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylamin und Thiophosgen in Ligroin im Rohr bei 100° (LECHER, Mitarb., *A.* **445**, 56). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 124—125° (korr.).

S.N.N'-Trimethyl-N-äthyl-isothioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(S \cdot CH_3) : N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Dimethyl-N-äthyl-thioharnstoff mit Dimethylsulfat in Methanol (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 69). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{18}: 79—80° (korr.).

Diäthylcarbamidsäure $C_5H_{11}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO_2H$ (H 119). — Methylaminsalz $C_5H_{11}O_2N + CH_5N$. *B.* Bei der Einw. von Methylamin auf das Diäthylaminsalz der Diäthylcarbamidsäure in Äther + Alkohol (WERNER, *Soc.* **117**, 1052).

Diäthylcarbamidsäure-äthylester, Diäthylurethan $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 119). Reagiert nicht mit Hydrazin in Methanol im Rohr bei 160° (HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 269).

Diäthylcarbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-diäthylamid $C_5H_{10}ONCl = (C_2H_5)_2N \cdot COCl$ (H 120). Liefert beim Schütteln mit Hydroxylamin in Essigester unter Kühlung N'-Oxy-N.N-diäthyl-harnstoff (HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 270). Reagiert nicht mit Natriumazid in Benzol oder mit Hydrazin in Methanol (H., SP., *Am. Soc.* **49**, 268).

N.N-Diäthyl-harnstoff $C_5H_{12}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ (H 120). *B.* Aus Diäthylamin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1798). — Plättchen (aus absol. Äther). F: 75,0—75,3° (D., B.). Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 647; *C.* **1929** II, 2053. Verteilung zwischen Wasser und Äther, Wasser und Benzol und Wasser und Olivenöl: W. — Wird durch Urease aus den Samen von Robinia pseudacacia unter Bildung von Diäthylamin gespalten (PIN YIN YI, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **30**, 190; *C.* **1920** III, 151), Magen- und Sojabohnen-Urease bewirken dagegen keine Spaltung (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230).

Tetraäthylharnstoff $C_9H_{20}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 120). Über die magnetische Susceptibilität vgl. PASCAL, *C. r.* **182**, 216.

1.1-Diäthyl-biuret $C_6H_{13}O_2N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylamin mit Nitrobiuret und Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Blättchen (aus Wasser). F: 139—139,2°.

Diäthylcarbamidsäure-nitril, Diäthylcyanamid $C_5H_{10}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CN$ (H 121; E I 356). *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf Natriumcyanamid in siedendem Alkohol (TRAUBE, KEGEL, SCHULZ, *Z. ang. Ch.* **39**, 1467). Beim Erhitzen von Diäthylamin mit Jodcyan im Rohr auf 100°, neben N.N.N'.N'-Tetraäthyl-guanidin (LECHER, DEMMLER, *H.* **167**, 175). — Kp: 186°; siedet unter 12 mm Druck bei 60—70° (TR., K., SCH.). $D_4^{17,0}$: 0,8738; $D_4^{18,9}$: 0,8723 (v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* **122**, 248). $n_\alpha^{17,0}$: 1,4207, $n_D^{17,0}$: 1,4231, $n_\beta^{17,0}$: 1,4287, $n_\gamma^{17,0}$: 1,4329; $n_\alpha^{18,9}$: 1,4195, $n_\beta^{18,9}$: 1,4276, $n_\gamma^{18,9}$: 1,4324 (v. AU., E.). Zu den von COLSON (*Soc.* **111** [1917], 555) bestimmten Brechungsindices vgl. a. v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* **124**, 464. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid und alkoholisch-wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° N.N-Diäthylguanidin (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 171). Beim Erhitzen mit Diäthylamin und Diäthylamin-hydrobromid im Rohr auf 100° erhält man N.N.N'.N'-Tetraäthyl-guanidin (SCH., P., R.). Bei 14-tägigem Aufbewahren mit Guanidin und Guanidin-hydrobromid in Alkohol entsteht 1.1-Diäthyl-biguanid, beim Erhitzen mit Guanidin und Guanidin-hydrobromid in Alkohol im Rohr auf 100° erhält man Melamin und wenig 1.1-Diäthyl-biguanid (SCH., P., R.). — Giftwirkung auf Hunde, Kaninchen und Frösche: HESSE, *Z. exp. Med.* **26**, 350; *C.* **1922** I, 1150.

N.N-Diäthyl-guanidin $C_5H_{13}N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C(NH_2):NH$ (H 121). *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Suspension von salpetersaurem Formamidindisulfid mit einer wäßr. Lösung von Diäthylamin-hydrochlorid, nachfolgendem Neutralisieren mit Natronlauge und Kochen (FROMM, *A.* **447**, 290). Bei der Einw. von Cyanamid auf Diäthylamin-hydrochlorid (FR.). Beim Kochen von S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid mit Diäthylamin in Methanol, neben Methylmercaptan (LECHER, DEMMLER, *H.* **167**, 171). Durch Erhitzen von Diäthylcyanamid mit Ammoniumchlorid und alkoholisch-wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 171). — Hygroskopische Nadeln (aus Äther). F: 88—89° (unkorr.); Kp_1: 94° (L., D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther (L., D.). — Das Hydrochlorid gibt beim Kochen mit Barytwasser Diäthylamin und Ammoniak (L., D., *H.* **167**, 173). — $C_5H_{13}N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 148—149° (korr.) (L., D.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_5H_{13}N_3 + HBr$. Krystalle. Sintert bei 46° und schmilzt bei ca. 75—80° (KLINGNER, *H.* **155**, 237). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_5H_{13}N_3 + HBr + 2H_2O$. F: 50° (K.). — $2C_5H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Zersetzt sich gegen 287° (K.). Sehr leicht löslich

in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_5H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 220° (FROMM, *A.* **447**, 290), 220—221° (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 172), 221—224° (korr.) (LECHER, DEMMLER, *H.* **167**, 172), 224—225° (KLINGNER, *H.* **155**, 238).

N.N.N'-Trimethyl-N''.N''-diäthyl-guanidin $C_8H_{19}N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus S.N.N.N'-Tetramethyl-isothioharnstoff durch Erhitzen mit Diäthylamin in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid im Rohr auf 100° (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 70; L., *A.* **455**, 163). — Flüssigkeit. $Kp_{14,5}$: 75,2° (korr.) (L.). — Pikrat $C_8H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 126—127° (korr.) (L.).

N.N'-Dimethyl-N.N''.N''-triäthyl-guanidin $C_9H_{21}N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus S.N.N'-Trimethyl-N-äthyl-isothioharnstoff beim Erhitzen mit Diäthylamin und Quecksilber(II)-chlorid im Rohr auf 100° (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 70). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 80—81° (korr.).

N.N.N'.N'-Tetraäthyl-guanidin $C_9H_{21}N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthylamin mit Jodcyan im Rohr auf 100°, neben Diäthylcyanamid (LECHER, DEMMLER, *H.* **167**, 175). Durch Erhitzen von Diäthylcyanamid mit Diäthylamin und Diäthylamin-hydrobromid im Rohr auf 100° (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 173). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 83,5° (korr.) (L., D.); Kp_{18}: 92° (korr.) (L., D.), 91° (SCH., P., R.). — $2C_9H_{21}N_3 + H_2PtCl_6$ (L., D.). Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (korr.; Zers.) (L., D.), 206,5° (korr., Zers.) (SCH., P., R.).

1.1-Diäthyl-biguanid, N.N-Diäthyl-N'-guanyl-guanidin $C_6H_{15}N_5 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ (H 121). *B.* Bei 14-tägigem Aufbewahren von Diäthylcyanamid mit Guanidin und Guanidin-hydrobromid in Alkohol (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 174). — Einw. von Hypobromit-Lauge auf das wasserfreie Sulfat: CORDIER, *M.* **47**, 336. — $C_6H_{15}N_5 + H_2SO_4$. F: 195—196° (korr.; Zers.) (SCH., P., R.), 202° (Zers.) (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1400). Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol (SL., TSCH.). — $C_6H_{15}N_5 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 107°; F: 112—113° SCH., P., R.).

1.1.5.5-Tetraäthyl-biguanid $C_{10}H_{23}N_5 = (C_2H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 18-tägigem Aufbewahren von Diäthylcyanamid mit N.N-Diäthyl-guanidin und N.N-Diäthyl-guanidin-hydrobromid in Alkohol; wurde über das Kupfersalz isoliert (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 175). — Pikrat $C_{10}H_{23}N_5 + C_6H_3O_7N_3$. F: 147—148° (korr.)

N'-Oxy-N.N-diäthyl-harnstoff, Diäthylcarbamidsäure-hydroxylamid $C_5H_{12}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von Diäthylcarbamidsäure-chlorid mit Hydroxylamin in Essigester unter Kühlung; wurde nicht rein erhalten (HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 270). — Öl. Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol. — Zersetzt sich bei der Destillation unter 25 mm Druck und nachfolgendem Behandeln mit Natronlauge unter Bildung von N.N-Diäthyl-hydrazin. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine violette Färbung.

N'-Acetoxy-N.N-diäthyl-harnstoff $C_7H_{14}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf N'-Oxy-N.N-diäthyl-harnstoff; wurde nicht rein erhalten (HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 271). — Öl. — Liefert mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung Natriumacetat und eine Lösung, aus der man beim Eindampfen, Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Destillieren N.N-Diäthylhydrazin erhält.

O-[Diäthylamino-thioformyl]-äpfelsäure, „Diäthylamidocarbothionäpfelsäure" $C_9H_{15}O_5NS = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf l(+)-O-Dithiocarbäthoxy-äpfelsäure (S. 284) in Wasser (HOLMBERG, *B.* **58**, 1832). — Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 70—72°, wasserhaltig bei 52,5—53,5°. $[\alpha]_D^{18}$: +44,4° (Wasser; c = 5), +58,4° (Alkohol; c = 5), +25,9° (saures Natriumsalz in Wasser; c = 5), +34,0° (neutrales Natriumsalz in Wasser; c = 5) (Konzentrationen auf wasserfreie Säure bezogen).

b) Inaktive Form. *B.* Durch Einw. von Diäthylamin auf O-Dithiocarbäthoxy-dl-äpfelsäure in Wasser (HOLMBERG, *B.* **58**, 1833). — Prismen (aus Wasser). F: 122—124° (Zers.).

N-Methyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylamin und Methylsenföl in kaltem Wasser (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 181). — Krystalle (aus Toluol + Benzin). F: 36—37,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Benzin.

N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-thiocarbamidsäure-chlorid und Diäthylamin in siedendem Benzol (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 181). — Öl von schwachem Geruch. Kp_{10}: 119—120°.

Triäthylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 121). Zur Bildung aus Äthylsenföl und Diäthylamin (H 4, 121) vgl. LECHER, *A.* **455**, 151. — Entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 338). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in siedendem Methanol entsteht S-Methyl-N.N.N'-Triäthyl-isothioharnstoff.

S.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-isothioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot C(S \cdot CH_3):N \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff beim Kochen mit Dimethylsulfat in Methanol (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 182). — Kp_{10-11}: 79—80° (korr.).

S.N.N-Trimethyl-N'.N'-diäthyl-thiuroniumhydroxyd $C_8H_{20}ON_2S = (C_2H_5)_2N \cdot C(S \cdot CH_3):N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von Äthyljodid auf S.N.N-Trimethyl-N'-äthyl-isothioharnstoff (LECHER, HEUCK, *A.* **438**, 182) und von Methyljodid auf N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-thioharnstoff in Äther oder auf S.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-isothioharnstoff (L., H.). — Jodid. Hygroskopische Krystalle. F: ca. 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. — Pikrat $C_8H_{19}N_2S \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 80—83° (korr.).

Diäthyldithiocarbamidsäure $C_5H_{11}NS_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CS_2H$ (H 121). Vulkanisationsbeschleunigende Wirkung des Zinksalzes und des Diäthylaminsalzes in Abwesenheit und Gegenwart von Zinkoxyd: TWISS, BRAZIER, THOMAS, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 83 T, 87 T; *C.* **1922** IV, 53; SCHIDROWITZ, DE GOUVEA, OSBORNE, *India Rubber J.* **64**, 75; *C.* **1922** IV, 502. — $NaC_5H_{10}NS_2 + 3H_2O$. Reinheitsprüfung: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 420. — $Cu(C_5H_{10}NS_2)_2$. Schwarze Krystalle. F: 189—191° (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 468). — Zinksalz. Krystalle (aus Xylol). F: 180° (WHITBY, MATHESON, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **18** III, 113; *C.* **1925** I, 1290). — Cadmiumsalz. Nadeln (aus Xylol). F: 251° (Zers.) (WH., M.). — $Co(C_5H_{10}NS_2)_3$. Dunkelgrüne Nadeln. F: ca. 263—264° (C.). — $Co(C_5H_{10}NS_2)_3 + CHCl_3$. Schwarze Nadeln (C.). — $Ni(C_5H_{10}NS_2)_2$. Dunkelgrüne, fast schwarze Nadeln. F: ca. 235—236° (C.), 236° (WH., M.).

N.N.N'.N'-Tetraäthyl-thiuramdisulfid $C_{10}H_{20}N_2S_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot S-]_2$ (H 122). Riecht nach Veilchen und schmeckt leicht bitter (HANZLIK, IRVINE, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **17**, 352; *C.* **1921** III, 1138). Leicht löslich in kaltem Chloroform, ziemlich schwer in Äther, leicht in heißem Petroleum und Terpentinöl, unlöslich in kaltem Wasser sowie in Salzsäure und Natronlauge (H., I.). — Vulkanisationsbeschleunigende Wirkung in Abwesenheit und Gegenwart von Zinkoxyd: TWISS, BRAZIER, THOMAS, *J. Soc. chem. Ind.* **41**, 86 T; *C.* **1922** IV, 53. — Physiologisches Verhalten: H., I.

Äthylisocyanat $C_3H_5ON = C_2H_5 \cdot N:CO$ (H 122; E I 357). *B.* Bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf Diäthylsulfat in Gegenwart von wasserfreier Soda (SLOTTA, LORENZ, *B.* **58**, 1323). — $D_4^{15,7}$: 0,9065; $D_4^{14,4}$: 0,9063 (v. AUWERS, *B.* **61**, 1048). $n_\alpha^{15,7}$: 1,3804, $n_{He}^{15,7}$: 1,3826, $n_\beta^{15,7}$: 1,3876, $n_\gamma^{15,7}$: 1,3918; $n_\alpha^{14,4}$: 1,3799, $n_{He}^{14,4}$: 1,3819, $n_\beta^{14,4}$: 1,3871, $n_\gamma^{14,4}$: 1,3913 (v. AU). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: LARDY, *J. Chim. phys.* **21**, 290, 377. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **176**, 1888. — Liefert mit Äthylharnstoff bei 100° Äthyl-äthylaminoformyl-carbodiimid(?) (s. u.) (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1922).

Kohlensäure-bis-äthylimid, Diäthylcarbodiimid, Carbobisäthylimid $C_5H_{10}N_2 = C_2H_5 \cdot N:C:N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triäthylphosphin-äthylimid durch Einw. von Kohlendioxyd oder Äthylsenföl unter Kühlung (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 881). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 24,5° (ST., H.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Hexan: LARDY, *J. Chim. phys.* **21**, 380. — Wird nach mehrtägigem Aufbewahren dickflüssig (ST., H.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure N.N'-Diäthyl-harnstoff (ST., H.).

Äthyl-äthylaminoformyl-carbodiimid $C_6H_{11}ON_3 = C_2H_5 \cdot N:C:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$(?). *B.* Durch Einw. von Äthylisocyanat auf Äthylharnstoff bei 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1922). — Blättchen (aus Wasser oder Benzol). F: 191° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Petroläther.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-N''-äthyl-guanidin $C_7H_{17}N_3 = C_2H_5 \cdot N:C[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus S.N.N-Trimethyl-N'-äthyl-isothioharnstoff beim Erhitzen mit Dimethylamin im Rohr auf 100° in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid (LECHER, GRAF, *A.* **438**, 163). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 55,5° (korr.).

N.N'.N'-Trimethyl-N.N''-diäthyl-guanidin $C_8H_{19}N_3 = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus S.N-Dimethyl-N.N'-diäthyl-isothioharnstoff durch Erhitzen mit Dimethylamin und Quecksilber(II)-chlorid im Rohr auf 100° (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 70). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 68—69° (korr.).

Pentaäthylguanidin $C_{11}H_{25}N_3 = C_2H_5 \cdot N:C[N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von S-Methyl-N.N.N'-triäthyl-isothioharnstoff mit Diäthylamin im Rohr auf 100° in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid (LECHER, *A.* **455**, 152). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 93—94° (korr.). — Pikrat $C_{11}H_{25}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 92,5—94° (korr.) (L., *A.* **455**, 164).

Äthylisothiocyanat, Äthylsenföl $C_3H_5NS = C_2H_5 \cdot N:CS$ (H 123; E I 357). Gelbliches Öl. Kp: 132° (korr.) (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 422). Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 15 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red Spectra [Washington 1905], S. 153, 206. — Liefert mit 1.2-Dinatrium-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan Tetraphenyläthylen und die Dinatriumverbindung des N.N'-Diäthyl-dithiooxamids (S. 605) (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 13). Gibt mit 1.4-Dinatrium-1.1.4.4-tetraphenyl-butan 1.1.4.4-Tetraphenyl-butan-bis-[thiocarbonsäure-äthylamid]-(1.4) (SCH., B.). Beim Sättigen einer mit Zinkchlorid versetzten Lösung von Äthylsenföl und Resorcin in absol. Äther mit Chlorwasserstoff unter Kühlung, nachfolgenden Aufbewahren und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht 2.4-Dioxy-thiobenzoesäure-äthylamid (KARRER, WEISS, *Helv.* **12**, 555).

S.N.N-Trimethyl-N'-äthyl-isothioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = C_2H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-N'-äthyl-thioharnstoff beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Wasser (LECHER, GRAF, *A.* **438**, 163). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{12}: 69,2—69,5° (korr.).

S.N-Dimethyl-N.N'-diäthyl-isothioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = C_2H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-N.N'-diäthyl-thioharnstoff durch Erwärmen mit Dimethylsulfat in Methanol (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 69). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{13}: 80° (korr.).

S-Methyl-N.N.N'-triäthyl-isothioharnstoff $C_8H_{18}N_2S = C_2H_5 \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Triäthyl-thioharnstoff durch Behandeln mit Dimethylsulfat in Methanol (LECHER, *A.* **455**, 152). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{12}: 85° (korr.). — Liefert mit Diäthylamin im Rohr bei 100° in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid Pentaäthylguanidin.

Pentamethyl-äthyl-guanidiniumhydroxyd $C_8H_{21}ON_3 = (C_2H_5)(CH_3)N(OH):C[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf Pentamethylguanidin in Äther (LECHER, GRAF, *A.* **438**, 164) und bei der Einw. von Methyljodid auf N.N.N'.N''-Tetramethyl-N'-äthyl-guanidin (L., G., *A.* **445**, 73) oder N.N.N'.N'-Tetramethyl-N''-äthyl-guanidin (L., G., *A.* **438**, 164) in Äther. — Jodid $C_8H_{20}N_3 \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, leicht in Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff (L., G., *A.* **438**, 164). — $C_8H_{20}N_3 \cdot I + 2I$. Dunkle Krystalle. F: 58—59° (korr.) (L., G., *A.* **438**, 164), 58—59,5° (L., G., *A.* **445**, 73). — Pikrat $C_8H_{20}N_3 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 96—99° (korr.) (L., G., *A.* **445**, 74).

N.N.N'-Trimethyl-N'.N''.N''-triäthyl-guanidiniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON_3 = (C_2H_5)(CH_3)N(OH):C[N(CH_3)_2] \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf N.N.N'-Trimethyl-N''.N''-diäthyl-guanidin oder N.N'.N'-Trimethyl-N.N''-diäthyl-guanidin in Äther (LECHER, GRAF, *A.* **445**, 74) und bei der Einw. von Methyljodid auf N.N'-Dimethyl-N.N''.N''-triäthyl-guanidin in Äther (L., G.). — Jodid $C_{10}H_{24}N_3 \cdot I$. Hygroskopische Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen (L., G., *A.* **445**, 74). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform. — $C_{10}H_{24}N_3 \cdot I + 2I$. Dunkle Krystalle. Schmilzt bei 50—54° zu einer roten Flüssigkeit (L., G., *A.* **445**, 75). — $2C_{10}H_{24}N_3 \cdot Cl + PtCl_4$ (L., G., *A.* **445**, 76). Krystalle (aus Alkohol). F: 175,5—178° (L., G., *A.* **455**, 163). — Pikrat $C_{10}H_{24}N_3 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Prismen. F: 43—45° (L., G., *A.* **445**, 75; **455**, 163). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform.

S.N-Dimethyl-N.N'-diäthyl-isothioharnstoff-hydroxymethylat, S.N.N'-Trimethyl-N.N'-diäthyl-thiuroniumhydroxyd $C_8H_{20}ON_2S = (C_2H_5)(CH_3)N(OH):C(S \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-thioharnstoff in Äther (LECHER, *A.* **445**, 60) und auf S.N-Dimethyl-N.N'-diäthyl-isothioharnstoff (L.). — Jodid $C_8H_{19}N_2S \cdot I$. Krystalle (aus Aceton). F: 80,5—83° (korr.). — Pikrat $C_8H_{19}N_2S \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 52,5—53,5°.

Pentaäthylguanidin-hydroxyäthylat, Hexaäthylguanidiniumhydroxyd $C_{13}H_{31}ON_3 = (C_2H_5)_2N(OH):C[N(C_2H_5)_2]_2$. Das Jodid entsteht aus Pentaäthylguanidin durch Behandeln mit Äthyljodid unter Kühlung (LECHER, *A.* **455**, 152). — Jodid $C_{13}H_{30}N_3 \cdot I$. Krystalle (aus Essigester). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{30}N_3 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 90,5—92°.

N-Äthyl-N-carboxy-harnstoff, α-Äthyl-allophansäure $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus dem Methylester (s. u.) beim Erhitzen mit 10%iger alkoholischer Ammoniak-Lösung oder, neben wenig 3-Äthyl-biuret, beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1917). — $NH_4C_4H_7O_3N_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 226—228° (korr.). Schwer löslich oder unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Laugen spalten bei Zimmertemperatur Ammoniak ab. — Äthylaminsalz $C_4H_8O_3N_2 + C_2H_7N$. Spieße oder Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther.

N-Äthyl-N-carbomethoxy-harnstoff, α-Äthyl-allophansäure-methylester $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von Äthylcarbamidsäure-methylester und Carbamidsäurechlorid (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1917). — Nadeln (aus Wasser), Säulen (aus verd. Alkohol). F: 160—161° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, leicht in warmem Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol, löslich in Äther und Petroläther. — Liefert mit Ammoniak das Ammoniumsalz der α-Äthyl-allophansäure.

Äthylamin-N.N-bis-carbonsäureamid, 3-Äthyl-biuret $C_4H_9O_2N_3 = C_2H_5\cdot N(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Äthyl-allophansäure-methylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 25—30°, neben dem Ammoniumsalz der α-Äthyl-allophansäure (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1923). — Monokline oder trikline Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 178—179° (korr.) (B., J.). Optisches Verhalten der Krystalle: VALETON bei B., J. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, kaum in Benzol, Äther und Petroläther (B., J.).

3-Äthyl-1-acetyl-biuret $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Äthyl-biuret und Acetylchlorid im Rohr bei ca. 100° (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1924). — Täfelchen. F: 228—230° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Essigester und Chloroform, kaum in Benzol und Äther.

α-Oxy-α-äthyl-buttersäure-diäthylamid, α-Oxy-diäthylessigsäure-diäthylamid, C.C-Diäthyl-glykolsäure-diäthylamid $C_{10}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid (BARRÉ, *C. r.* **184**, 825; *A. ch.* [10] **9**, 218) oder Äthylmagnesiumjodid (MCKENZIE, DUFF, *B.* **60**, 1339) auf Oxalsäure-äthylester-diäthylamid. — Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser campherartig riecht (B.). Kp_{11}: 120° (B.); Kp_{15}: 122—123° (McK., D.).

γ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure-diäthylamid $C_{12}H_{25}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf β-Propionyl-propionsäure-diäthylamid (HUAN, *C. r.* **188**, 1175). — Kp_{13}: 166—168°. Gibt bei der Einw. von Acetanhydrid N.N-Diäthyl-acetamid und γ.γ-Diäthyl-butyrolacton.

d(+)-Weinsäure-bis-äthylamid, d(+)-N.N'-Diäthyl-tartramid $C_8H_{16}O_4N_2 = [C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$ (H 126). *B.* Durch Behandeln von d(+)-Weinsäure-diäthylester mit überschüssiger 33%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 1000). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 215—215,5° (Zers.) (C., V.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1063,5 kcal/Mol (C., V.). Sehr leicht löslich in heißem absolutem Alkohol (C., V.). Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit in Wasser durch Borsäure: COOPS, *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 371; *C.* **1921** III, 617.

Traubensäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-dl-tartramid $C_8H_{16}O_4N_2 = [C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus Traubensäurediäthylester durch Behandeln mit überschüssiger 33%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 1000). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 183—184°. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1063,7 kcal/Mol. Sehr leicht löslich in heißem absolutem Alkohol, leicht in 96% Alkohol bei 17,5°.

Mesoweinsäure-bis-äthylamid, N.N'-Diäthyl-mesotartramid $C_8H_{16}O_4N_2 = [C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)-]_2$. *B.* Aus Mesoweinsäurediäthylester durch Behandeln mit überschüssiger 33%iger alkoholischer Äthylamin-Lösung (COOPS, VERKADE, *R.* **44**, 1000). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 170,5—171° (geringe Zersetzung) (C., V.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1064,7 kcal/Mol (C., V.; V., C., HARTMAN, *R.* **44**, 212). Sehr leicht löslich in heißem absolutem Alkohol, leicht in Wasser (C., V.). Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit in Wasser durch Borsäure: C., *Versl. Akad. Amsterdam* **29**, 371; *C.* **1921** III, 617; vgl. ferner C. bei BÖESEKEN, *Versl. Akad. Amsterdam* **34**, 201; *C.* **1926** I, 26.

Propionylameisensäure-diäthylamid $C_8H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Oxalsäure-äthylester-diäthylamid bei —15° (BARRÉ, *C. r.* **184**, 825; *A. ch.* [10] **9**, 218, 221) oder auf Oxalsäure-bis-diäthylamid in siedendem Äther oder besser in siedendem Benzol (B., *C. r.* **185**, 1051; *A. ch.* [10] **9**, 261, 265). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 99—100°; Kp_{18}: 109—112°. Löslich in organischen Lösungsmitteln und konz. Salzsäure. Mit Wasserdampf flüchtig.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{21}ON_3$. F: 101—102° (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 227). — 4-Nitrophenylhydrazon $C_{14}H_{20}O_3N_4$. F: 124—125°.

Propionylameisensäure-diäthylamid-semicarbazon $C_9H_{18}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot C(C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Semicarbazid auf Propionylameisensäure-diäthylamid bei Gegenwart von etwas Alkohol in schwach essigsaurer Lösung (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 224). — Krystalle (aus Benzol). F: 140—141°. Löslich in Alkohol, Chloroform und kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther. — Geht beim Behandeln mit verd. Salzsäure in die höherschmelzende Form (S. 616) über.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid auf Propionylameisensäure-diäthylamid in wenig Wasser (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 225). Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Behandeln mit verd. Salzsäure (B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171°. Schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Form.

β-Äthylimino-buttersäure-äthylester bzw. **β-Äthylamino-crotonsäure-äthylester** $C_8H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Acetessigester mit wäßr. Äthylamin-Lösung (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 208). — Kp_8: 103—104°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin in Alkohol + Eisessig unter Druck β-Äthylamino-buttersäure-äthylester.

n-Valerylameisensäure-diäthylamid $C_{10}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Butylmagnesiumbromid auf Oxalsäure-äthylester-diäthylamid bei —15°, neben weiteren Produkten (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 233). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 120—122°. — Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure n-Valerylameisensäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{22}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 160°, bei schnellem Erhitzen bei 163° (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 234). Löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, schwer löslich in Äther.

β-Propionyl-propionsäure-diäthylamid, Homolävulinsäure-diäthylamid $C_{10}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Neben wenig α.β-Dipropionyl-äthan bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Bernsteinsäure-bis-diäthylamid oder Bernsteinsäure-äthylester-diäthylamid in Äther (HUAN, *C. r.* **188**, 1175). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 142° bis 143°. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoff β-Propionyl-propionsäure. Bei der Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid erhält man geringe Mengen α.β-Dipropionyl-äthan, viel γ-Oxy-γ-äthyl-n-capronsäure-diäthylamid und 2.2.5-Triäthyl-2.3-dihydro-furan. — Phenylhydrazon. F: 107°. — 4-Nitro-phenylhydrazon. F: 165°.

Semicarbazon $C_{11}H_{22}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5$. F: 138° (HUAN, *C. r.* **188**, 1175).

γ-Propionyl-buttersäure-diäthylamid $C_{11}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Neben weiteren Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Glutarsäure-bis-diäthylamid (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **180**, 1345). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 163°. — Gibt bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure γ-Propionyl-buttersäure, Diäthylamin und 1-Methyl-cyclohexandion-(2.6).

Semicarbazon $C_{12}H_{24}O_2N_4 = (C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_2H_5$. Wasserhaltige Prismen (aus Wasser), lösungsmittelfreie Nadeln (aus Benzol). F: 126—127° (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **180**, 1345).

Äthylchlorcarbamidsäure-äthylester, N-Chlor-N-äthyl-urethan $C_5H_{10}O_2NCl = C_2H_5 \cdot NCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Diäthylsulfat auf N-Chlor-urethan in der berechneten Menge verd. Kalilauge (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 385). — Wird durch schweflige Säure zu Äthyl-urethan reduziert.

N.N-Dichlor-äthylamin, Äthyldichloramin $C_2H_5NCl_2 = C_2H_5 \cdot NCl_2$ (H 127; E I 358). *B.* Beim Behandeln von Äthylamin mit Äthylhypochlorit (GOLDSCHMIDT, ENDRES, DIRSCH, *B.* **58**, 573). Durch Einw. von Wasser auf das Bleitetrachlorid-Doppelsalz des Äthylamin-hydrochlorids (S. 588) (SAKELLARIOS, *B.* **56**, 2541). — Kp: 89° (S.).

Methansulfonsäure-diäthylamid, Methansulfonyl-diäthylamin $C_5H_{13}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäure-chlorid und überschüssigem Diäthylamin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Öl.

N.N'-Diäthyl-N.N'-diacetyl-methionamid $C_9H_{18}O_6N_2S_2 = [C_2H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methandisulfonsäure-bis-äthylamid (E I **4**, 358) mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (BACKER, *R.* **47**, 945). — Tafeln. F: 78°.

Methyläthylsulfamidsäure-methylbetain, Anhydro-[sulfo-dimethyl-äthyl-ammoniumhydroxyd], „Dimethyläthylsulfamidsäure" $C_4H_{11}O_3NS = (C_2H_5)(CH_3)_2\overset{+}{N} \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Bei der Einw. von Chlorsulfonsäureäthylester auf Dimethylamin in kaltem Benzol (DELÉPINE, DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **30**, 579; *C.* **1924** I, 415). Durch mehrstündiges Erwärmen von Dimethylsulfamidsäure-äthylester auf 130° (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1050). — Nadeln (aus Wasser). F: 133° (T., Z., G.), 131—133° (DEL., DEM.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther und Chloroform (T., Z., G.). — Liefert bei der Hydrolyse Dimethyläthylamin (DEL., DEM.).

Diäthylamin-N-sulfonsäure, Diäthylsulfamidsäure $C_4H_{11}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_3H$ (H 128). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von Diäthylamin mit fluorsulfonsaurem Kalium in Wasser auf 100° (TRAUBE, D.R.P. 317668; *C.* **1920** II, 491; *Frdl.* **13**, 199). Das

Bariumsalz erhält man durch Einw. von kalter wäßriger Diäthylamin-Lösung auf Anhydropyridinschwefelsäure und folgenden Zusatz von Bariumhydroxyd (BAUMGARTEN, *B.* **59**, 1980). — Kaliumsalz. Krystalle (aus Alkohol) (T.).

Diäthylsulfamidsäure - äthylester $C_6H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ (H 128). *B.* Durch Aufbewahren von sulfamidsaurem Silber mit überschüssigem Äthyljodid im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur (TRAUBE, ZANDER, GAFFRON, *B.* **57**, 1050).

Äthylamin-N.N-disulfonsäure, Äthylimidodisulfonsäure, Äthyliminodisulfonsäure $C_2H_7O_6NS_2 = C_2H_5 \cdot N(SO_3H)_2$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht aus imidodisulfonsaurem Kalium in 1n-Kalilauge bei kurzer Einw. von Diäthylsulfat oder längerer Einw. von Äthyljodid auf dem Wasserbad (TRAUBE, WOLFF, *B.* **53**, 1497). — Das Dikaliumsalz liefert bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure Äthylamin. — $K_2C_2H_5O_6NS_2$. Nadeln.

N - Nitroso - diäthylamin, Diäthylnitrosamin $C_4H_{10}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NO$ (H 129; E I 358). *B.* Aus Triäthylamin durch Einw. von Natriunmnitrit und siedender konzentrierter Salzsäure (MERCK, D.R.P. 400313; *C.* **1925** I, 293; *Frdl.* **14**, 348) sowie durch Behandeln mit Tetranitromethan in siedendem Pyridin (E. SCHMIDT, FISCHER, D.R.P. 343249; *C.* **1922** II, 202; *Frdl.* **13**, 235) oder in Eisessig + Alkohol im Rohr bei 100° (SCHM., SCHUMACHER, *B.* **54**, 1418; SCHM., D.R.P. 370081; *C.* **1923** II, 996; *Frdl.* **14**, 347). — Kp_{12}: 61—63° (korr.) (SCHM., SCHU.). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1187. Verzögert die Autoxydation von Natriumsulfit (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 824). — Wird durch wäßrige schweflige Säure bei 150° zu Diäthylamin reduziert (AGFA, D.R.P. 377589; *C.* **1924** I, 964; *Frdl.* **14**, 399).

E I 359, Z. 4 v. o. nach „-hydrazin" schalte ein: „(W., F., B. **44**, *901)".*

1 - Nitroso - 1 - äthyl - biuret $C_4H_8O_3N_4 = C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog 1-Nitroso-1-methyl-biuret (S. 585) (BILTZ, JELTSCH, *B.* **56**, 1920). — Prismen. F: 119—120° (korr.; Zers.).

Methandisulfonsäure-bis-äthylnitramid, N.N'- Dinitro-N.N'- diäthyl-methionamid $C_5H_{12}O_8N_4S_2 = [C_2H_5 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Aus Methionsäure-bis-äthylamid (E I **4**, 358) und absoluter Salpetersäure bei 0° (BACKER, *R.* **47**, 945). — Krystallinisch. F: 61—61,5°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Substitutionsprodukte des Äthylamins.

2-Fluor-1-amino-äthan, β-Fluor-äthylamin $C_2H_6NF = CH_2F \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von ca. 40%iger Flußsäure auf N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure unter Kühlung (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1505). — Nur in wäßr. Lösung erhalten. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Ist aus der alkal. Lösung destillierbar. — $C_2H_6NF + HCl$. Hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_2H_6NF + HBr$. Hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_2H_6NF + HNO_3$. Hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrolonat $C_2H_6NF + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 239°.

2.2 - Difluor - 1 - amino - äthan, β.β - Difluor - äthylamin $C_2H_5NF_2 = CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 132). $D^{11,8}$: 1,17576 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 46). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 325,2 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546; vgl. SWARTS, *C.* **1909** I, 1977; *R.* **28** [1909], 147). $n_\alpha^{11,8}$: 1,34701; $n_\beta^{11,8}$: 1,35230; $n_\gamma^{11,8}$: 1,35484 (SWARTS).

Bis-[β.β-difluor-äthyl]-amin, β.β.β'.β'-Tetrafluor-diäthylamin $C_4H_7NF_4 = (CHF_2 \cdot CH_2)_2NH$ (H 132). $D^{16,1}$: 1,30412 (SWARTS, *J. Chim. phys.* **20**, 46). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 563,8 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, BOBINSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 546; vgl. SWARTS, *C.* **1909** I, 1977; *R.* **28** [1909], 147). $n_\alpha^{16,1}$: 1,34904; $n_\beta^{16,1}$: 1,35387; $n_\gamma^{16,1}$: 1,35664 (SWARTS).

2-Chlor-1-amino-äthan, [β-Chlor-äthyl]-amin $C_2H_6NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 133). *B.* Bei längerer Einw. von Chlorstickstoff auf Äthylen in Tetrachlorkohlenstoff bei 20—25° und Behandeln des nicht isolierten [β-Chlor-äthyl]-dichloramins mit Chlorwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2739). Das Sulfat entsteht aus N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure und konz. Salzsäure erst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1504). — $2C_2H_6NCl + H_2SO_4$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in absol. Alkohol (T., P.).

2 - Chlor - 1 - dimethylamino - äthan, Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin $C_4H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 133). *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Behandlung von Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin mit Thionylchlorid in Chloroform, anfangs in der Kälte, dann in der Siedehitze (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1013). — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Äthyljodid in Äther Dimethyl-äthyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumjodid und geringe Mengen 1.4-Dimethyl-piperazin-bis-chlormethylat. — $C_4H_{10}NCl + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. — Pikrat $C_4H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 126—127°.

Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{14}ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 134; E I 359). *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Äthylenchlorid auf Trimethylamin in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (FRÄNKEL, NUSSBAUM, *Bio. Z.* **182**, 425). Das Salz $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot O\cdot POCl_2$ (s. u.) wird beim Erhitzen von Cholinchlorid mit Phosphoroxychlorid erhalten (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2994); beim Behandeln dieses Salzes mit verd. Alkalilaugen erhält man das Chlorid (R., W.; vgl. E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337** [1904], 56). — Einw. von Chinolin auf das Chlorid: F., N. — Physiologisches Verhalten des Chlorids: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1057. — Chlorid, Cholindichlorid $C_5H_{13}NCl_2 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot NCl(CH_3)_3$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol) (F., N.). — $2C_5H_{13}ClN\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Oktaeder. F: 250—260° (Zers.) (F., N.). — Salz des Phosphorsäuredichlorids $C_5H_{13}ClN\cdot O\cdot POCl_2$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Acetanhydrid + Äther). Entwickelt an der Luft Chlorwasserstoff. Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser und Alkoholen (R., W.). Ziemlich leicht löslich in Acetanhydrid und Acetylchlorid, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Äther und Benzol (R., W.).

Dimethyl-äthyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{16}ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man durch Erwärmen einer äther. Lösung von Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin mit überschüssigem Äthyljodid (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1014). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Dimethyläthylamin, Spuren eines Olefins und anderen Produkten. — Jodid $C_6H_{15}ClN\cdot I$. Nadeln. F: 198°. — Pikrat $C_6H_{15}ClN\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 192—193°.

Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin, β-Chlor-triäthylamin $C_6H_{14}NCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von Thionylchlorid auf β-Diäthylamino-äthylalkohol in Chloroform bei —5° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2437). — Kp_{16}: 51—52°. — Liefert mit Natriumarsenit geringe Mengen β-Diäthylamino-äthylalkohol und ein ungesättigtes Amin. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 210—211°. — $C_6H_{14}NCl + HAuCl_4$. Plättchen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt unscharf bei 68—71°. — Pikrat. F: 116—117°.

Methyl-diäthyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{18}ONCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2437). — Chlorid. Sehr zerfließliche Nadeln. — Jodid $C_7H_{17}ClN\cdot I$. Hygroskopische Tafeln (aus Methanol). F: 219—220°. Die feuchte Verbindung wird an der Luft gelb oder rot. Wird von konz. Natronlauge, konz. Soda-Lösung oder konz. Natriumacetat-Lösung nicht zersetzt, sondern aus konz. Lösung unverändert ausgesalzen. — $C_7H_{17}ClN\cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 202—204°.

2-Chlor-1-dichloramino-äthan, N.N.β-Trichlor-äthylamin, [β-Chlor-äthyl]-dichloramin $C_2H_4NCl_3 = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot NCl_2$. *B.* Bei wochenlanger Einw. von Stickstofftrichlorid auf Äthylen in Tetrachlorkohlenstoff bei 20—25° (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2739). — Wurde nur in Lösung erhalten. Geht bei Behandlung mit Chlorwasserstoff in [β-Chlor-äthyl]-amin-hydrochlorid über.

[β.β-Dichlor-äthyl]-carbamidsäure-methylester, [β.β-Dichlor-äthyl]-urethylan $C_4H_7O_2NCl_2 = CHCl_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Chloralurethylan (S. 19) mit Zinkstaub und Eisessig (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 8; *C.* **1926** I, 68). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90—93°. — Liefert bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Äther eine Verbindung $C_3H_4O_2NCl$ (F: 118—120°).

[β.β-Dichlor-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, [β.β-Dichlor-äthyl]-urethan $C_5H_9O_2NCl_2 = CHCl_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Chloralurethan (S. 22) mit Zinkstaub und Eisessig (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 7; *C.* **1926** I, 68). — F: ca. 13°. Kp_{32}: 125—128°.

N.N'-Bis-[β.β-dichlor-äthyl]-harnstoff $C_5H_8ON_2Cl_4 = (CHCl_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus Dichloralharnstoff (S. 49) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 6; *C.* **1926** I, 68). — Krystalle (aus Alkohol). F: 222° (Zers.).

N.N'-Bis-[β.β-dichlor-äthyl]-thioharnstoff $C_5H_8N_2Cl_4S = (CHCl_2\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$. *B.* Durch Reduktion von Dichloralthioharnstoff (S. 131) mit Zinkstaub und Eisessig (MELDRUM, ALIMCHANDANI, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 7; *C.* **1926** I, 68). — Blättchen (aus Benzol). F: 162—163° (Zers.).

2-Brom-1-amino-äthan, β-Brom-äthylamin $C_2H_6NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 134; E I 359). *B.* Das Hydrobromid entsteht aus N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure und Bromwasserstoffsäure unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1504). — *Darst.* Zur Darstellung des Hydrobromids aus β-Amino-äthylalkohol und Bromwasserstoff-

säure nach GABRIEL (B. 50 [1917], 826) vgl. CORTESE, Am. Soc. 58 [1936], 191; Org. Synth. 18 [1938], 13. — Dissoziationskonstante k bei 20°: 3×10^{-7} (ermittelt durch Messung der Leitfähigkeit und des p_H wäßr. Lösungen des Hydrobromids) (FREUNDLICH, KROEPELIN, Ph. Ch. 122, 41). — Kinetik der Umwandlung des Hydrobromids in Äthylenimin-hydrobromid unter der Einw. wäßriger, wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge und methylalkoholischer Kalilauge zwischen 0° und 30°: FR., KR. Gibt bei Einw. von überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol die Verbindung $CH_2Br\cdot CH_2\cdot N(MgBr)_2$, die durch Wasser unter Rückbildung von β-Brom-äthylamin zersetzt wird (GOUDET, PAILLARD, Helv. 7, 639). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1057. — C_2H_6NBr + HBr. Perlmutterartige Blättchen (aus Alkohol + Essigester). F: 174—175° (korr.; Zers.) (C.), 173,5° (korr.) (FR., KR.). Wird an rauhen Glas- und Tonflächen zersetzt (FR., KR.).

Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{14}ONBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 134; E I 359). Das Bromid gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge 2-Thiouracil und wenig Wasser unter Druck auf ca. 150° oder mit 4-Methyl-2-thio-uracil auf 170° Thiocholin-bromid und Uracil bzw. 4-Methyl-uracil (HARADA, Bl. chem. Soc. Japan 4, 174; C. 1929 II, 2552). — Physiologisches Verhalten des Bromids: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1057. — $C_5H_{13}Br_2N$. Zersetzt sich bei ca. 238° (HARADA).

Diäthyl-[β-brom-äthyl]-amin, β-Brom-triäthylamin $C_6H_{14}NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. B. Durch Einw. von 66%iger Bromwasserstoffsäure auf β-Diäthylamino-äthylalkohol im Rohr bei 130—135° (K. H. MEYER, HOPFF, B. 54, 2279). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_8: 63°. — Polymerisiert sich sehr leicht unter Bildung von 1.4-Diäthyl-piperazin-bis-bromäthylat. Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge auf 210° wenig Diäthyl-vinylamin. — $C_6H_{14}NBr$ + HBr. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 209°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, weniger löslich in kaltem Alkohol.

[β-Jod-äthyl]-isocyanat $C_3H_4ONI = CH_2I\cdot CH_2\cdot N:CO$. B. Durch Einw. von Jodisocyanat auf Äthylen in Äther; nur in Lösung erhalten (BIRCKENBACH, LINHARD, B. 62, 2268). — Liefert beim Behandeln mit Anilin N-[β-Jod-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff.

[GERISCH]

3. Amine C_3H_9N.

1. ***1-Amino-propan, Propylamin*** $C_3H_9N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 136; E I 360). B. Beim Leiten von Propylalkohol-Dampf und Ammoniak über Silicagel bei ca. 420°, neben anderen Produkten (BROWN, REID, J. phys. Chem. 28, 1075). Beim Eintragen von Chlorsulfonsäurepropylester in eiskaltes 1%iges wäßriges Ammoniak (TRAUBE, Z. ang. Ch. 38, 443). Beim Leiten von Propionaldehyd, Wasserstoff und Ammoniak über einen Nickel-Aluminium-Katalysator bei ca. 130° (I. G. Farbenind., D.R.P. 489551; Frdl. 16, 707). In geringer Menge neben Dipropylamin bei der Reduktion von Propionaldazin mit Aluminiumamalgam in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, Bl. [4] 37, 1157; Ж. 57, 236). Bei längerem Kochen von propylamin-N.N-disulfonsaurem Kalium mit wäßr. Salzsäure (TR., WOLFF, B. 53, 1498). Aus Propylmagnesiumchlorid, -bromid oder -jodid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, HAUSER, Am. Soc. 50, 1194).

E: —83,0° (TIMMERMANS, MATTAAR, Bl. Soc. chim. Belg. 30, 217; C. 1921 III, 1266). Kp_{760}: 47,8° (T., M.); Kp: 47,5° (WÖHLISCH, Bio. Z. 153, 128). Parachor: SUGDEN, Soc. 125, 1185; MUMFORD, PHILLIPS, Soc. 1929, 2128. Verbrennungswärme von flüssigem Propylamin bei konstantem Volumen: 557,3 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, J. Chim. phys. 22, 397; vgl. LEMOULT, C. r. 143, 747; A. ch. [8] 10, 404). Ultrarot-Absorptionsspektrum von flüssigem Propylamin zwischen 1,0 und 12,0 μ: BELL, Am. Soc. 49, 1838; zwischen 0,8 und 2,2 μ: SAPPENFIELD, Phys. Rev. [2] 33, 41; C. 1929 I, 1419; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, Am. Soc. 50, 687. Dipolmoment $\mu\cdot10^{18}$: 1,39 (Dampf) (HÖJENDAHL, Phys. Z. 30 [1929], 392). — Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, J. phys. Chem. 25, 226. Lösungsvermögen für verschiedene Metallsalze bei Zimmertemperatur: ELSEY, Am. Soc. 42, 2082. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, Am. Soc. 50, 3145; C. 1928 I, 167. Viscosität von Lösungen von Silbernitrat in Propylamin bei —33,5°: ELSEY, Am. Soc. 42, 2471. Adsorption von freiem und von an anorganische Säuren gebundenem Propylamin aus wäßr. Lösung an aktivierte Zuckerkohle: KOLTHOFF, R. 46, 563, 568. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Adsorption durch Kohle: PHELPS, PETERS, Pr. roy. Soc. [A] 124, 561; C. 1929 II, 2546. Ionenbeweglichkeit in Propylamin-Dampf und in Gemischen mit Wasserstoff: LOEB, DYK, Pr. nation. Acad. USA. 15, 150; C. 1929 I, 2390. Leitfähigkeit von Lösungen von Silbernitrat in Propylamin bei —33,5°: ELSEY, Am. Soc. 42, 2471.

Photooxydation in Wasser, Aceton und Pyridin in Gegenwart von Erythrosin: GAFFRON, *B.* **60**, 2230. Liefert bei der thermischen Zersetzung über Kaolin bei 700° Propylen, Äthylen, Propan, Äthan, Ammoniumcyanid und wahrscheinlich Propionitril (UPSON, SANDS, *Am. Soc.* **44**, 2308). Verhalten gegen wäßr. Lösungen zahlreicher Metallsalze: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, 2. Heft, S. 174; *C.* **1926** II, 470. Geschwindigkeit der Reaktion mit salpetriger Säure bei 25°: TAYLOR, PRICE, *Soc.* **1929**, 2053. Gibt mit Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid ein in alkoh. Kalilauge mit intensiv gelber Farbe lösliches Amid (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1158; Ж. **57**, 238). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1064. Toxische Wirkung auf junge Bohnenpflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **51** I, 202. Insecticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3** [1925], 222. Bactericide Wirkung: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 721.

$C_3H_9N + 2H_2O_2$. Öl (MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 681). — $C_3H_9N + HCl$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 469. D: 1,093 (H.). Geschwindigkeit der Ausbreitung auf Wasser: RAMDAS, *Indian J. Phys.* **1**, 21; *C.* **1926** II, 1935. Dichte einer wäßr. Lösung bei 15°: REMY, REISENER, *Ph. Ch.* **126**, 168. Elektrolytische Wasserüberführung in verdünnten wäßrigen Lösungen: R., R. Einfluß auf die Koagulation eines Arsentrisulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 311. — $C_3H_9N + HBr$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **67**, 469. D: 1,516. — $C_3H_9N + HI$. Röntgenogramm: H. D: 1,75.

$(C_3H_7 \cdot NH_3)_2SnCl_6$. Monokline Prismen (aus Salzsäure) (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 173). — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_2SnBr_6$. Monokline Prismen. D_{17}^{17}: 2,582 (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 247). — $(C_3H_7 \cdot NH_3)SbCl_6$. Monokline Tafeln (aus Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und in Salzsäure (GUT., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 162). Die wäßr. Lösung ist unbeständig. — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_4BiCl_7$. Krystalle. F: ca. 170° (REMY, PELLENS, *B.* **61**, 868). — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_3BiCl_6$. Rhombisch bisphenoidische Krystalle. Löslich in Salzsäure (GUT., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 145). An der Luft unbeständig. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_2BiCl_5$. Blättchen. F: 243° (R., P.). — $(C_3H_7 \cdot NH_3)BiCl_4$. Nadeln. F: ca. 157° (R., P.). Zersetzt sich in 2n-Schwefelsäure oder 2n-Salpetersäure teilweise unter Abscheidung von Wismutoxychlorid. In 2n-Salzsäure unzersetzt löslich. — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_2SeBr_6$. Monokline Krystalle (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 246). — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_2TeBr_6$. Monokline Prismen. D_{17}^{17}: 2,537 (M.). — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_{10}W_{12}O_{41} + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (EKELEY, *Am. Soc.* **31** [1909], 666). — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_4FeCl_7$. Orangefarbene Krystalle. Erweicht bei 110° und schmilzt bei 118° (REMY, *B.* **58**, 1570; REMY, ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 147). Zersetzt sich in feuchter Luft. — $(C_3H_7 \cdot NH_3)FeCl_4$. Äußerst hygroskopische blaßgrüne Krystalle (REMY; REMY, ROTHE). — $[Co_2(C_3H_7 \cdot NH_2)_6O_2(OH)_2]Cl_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Wasser bestimmt (PERCIVAL, WARDLAW, *Soc.* **1929**, 1320). *B.* Man fügt allmählich unter Wasserausschluß Propylamin zu einer alkoh. Lösung von Kobalt(II)-chlorid und oxydiert durch Einleiten von Luft (P., W., *Soc.* **1929**, 1319). Rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Löst sich in konz. Salzsäure mit grüner Farbe. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0°: P., W. Die wäßr. Lösung zersetzt sich bei 70° unter Bildung von Propylamin und Kobalt(III)-hydroxyd. Macht aus wäßr. Kaliumjodid-Lösung in der Wärme Jod frei. Gibt mit Ammoniumsulfid Kobaltsulfid. Liefert mit Salpetersäure ein unlösliches Nitrat. — $[Ni(C_3H_7 \cdot NH_2)_2(CN)_2]$ (HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 202). — $[Ni(C_3H_7 \cdot NH_2)(CN)_2]$. Dampfdruck zwischen 20° und 80°: H. — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_4RuCl_7$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, löslich in wäßriger und alkoholischer Salzsäure (GUTBIER, *B.* **56**, 1010). Löst sich in Wasser unter Zersetzung. Reagiert mit Chlor in Salzsäure unter Bildung des schwerlöslichen Hexachlorosalzes. — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_4RuBr_7$. Tiefdunkle Blättchen. Verhält sich analog der Chloroverbindung (G., *B.* **56**, 1011). — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_2RuBr_5$. Schwarze Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (G., KRAUSS, *B.* **54**, 2837). Die Lösungen zersetzen sich schnell, insbesondere beim Erwärmen. — $(C_3H_7 \cdot NH_3)_3RhCl_6$. Carmoisinrote tetragonale Blättchen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (G., *Z. anorg. Ch.* **129**, 76). — $[Pt(C_3H_7 \cdot NH_2)_4]Cl_2 + 2H_2O$. Nadeln (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **126**, 135). — $8C_3H_9N + 2PtCl_2 + 5HgCl_2$. Krystalle (STR.). — $2[Pt(C_3H_7 \cdot NH_2)_2(NH_3)_2]Cl_2 + 9HgCl_2$. cis-Form. Blättchen oder Nadeln (STR.). — $[Pt(C_3H_7 \cdot NH_2)_2(NH_3)_2]Cl_2 + 6HgCl_2$. trans-Form. Blättchen (STR.). — Methylamin enthaltendes Salz $[Pt(C_3H_7 \cdot NH_2)_2(CH_3 \cdot NH_2)_2]Cl_2 + 3HgCl_2$. cis-Form. Krystalle (STR.). — Weitere nicht rein dargestellte, Methylamin und Äthylamin enthaltende Platin-Quecksilber-Komplexsalze: STR.

Salz der Diglykolsäure $C_3H_9N + C_4H_6O_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 123; *C.* **1921** III, 33). Gibt bei der Destillation unter 14 mm Druck bei 122° Diglykolsäurepropylimid (Syst. Nr. 4298). — Pikrat. F: 145° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 461), 144° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 499).

Funktionelle Derivate des Propylamins.

Methylpropylamin $C_4H_{11}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ (H 137). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Pyrrol in Gegenwart von Nickel bei 200° (PUTOCHIN, *B.* **55**, 2745). Beim Behandeln von Benzolsulfonsäure-methylamid mit Propyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad und Erhitzen des entstandenen Benzolsulfonsäure-methylpropylamids mit konz. Salzsäure auf 160° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1427). — Kp: 61—62° (v. B., J., W.). — Hydrochlorid. Stark hygroskopische Krystallmasse. F: 150° (v. B., J., W.). — $2C_4H_{11}N + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Prismen. F: 200,5° (P.). — Pikrat. Ölig (v. B., J., W.).

Dimethylpropylamin $C_5H_{13}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (vgl. H 138). *B.* In mehr oder weniger großer Menge neben anderen Produkten bei der Destillation von Trimethylpropylammoniumhydroxyd oder seiner Salze oder von Dimethyläthylpropylammoniumhydroxyd (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1007, 1014). — Kp: 65—66°. — Das Pikrat schmilzt bei 108—109°.

Trimethylpropylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 138; E I 361). Liefert bei der Zersetzung durch Destillation außer Propylen und Trimethylamin noch Dimethylpropylamin und Methanol (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1014; vgl. I., VASS, *Soc.* **1928**, 3126). Bei der Destillation des Chlorids, Jodids, Carbonats und Acetats erhält man die gleichen oder analoge Zersetzungsprodukte in verschiedenen Mengenverhältnissen (H., I.; vgl. I., V.). — Wirkung des Jodids auf die Atmung von Kaninchen und Fröschen: KÜLZ, ACHENBACH, *Ar. Pth.* **100**, 64, 71; *C.* **1924** I, 572. — Pikrat. F: 207° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 485), 195—196° (H., I.).

Äthylpropylamin $C_5H_{13}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 138; E I 361). *B.* Beim Behandeln von Benzolsulfonsäure-äthylamid mit Propyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad und Erhitzen des entstandenen Benzolsulfonsäure-äthylpropylamids mit konz. Salzsäure auf ca. 160° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* **55**, 3168). — Kp: 79°.

Methyläthylpropylamin $C_6H_{15}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$ (H 138). *B.* Aus Methyläthylamin und Propylbromid (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 258). — Kp: 91—92° (M.). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd Methyläthylpropylaminoxyd (M.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Aceton). F: 177—179° (M.). — $2C_6H_{15}N + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177° (M.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (VON GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* **15** [1882], 1488; M.). — Pikrat. F: 94—95° (M.).

Methyläthylpropylamin - oxyd $C_6H_{15}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O)(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylpropylamin beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 260). — Hygroskopische Krystallmasse; ist offenbar ein Gemisch von wasserfreier Substanz und Hydrat, läßt sich jedoch durch keine der üblichen Methoden vollkommen entwässern. Bräunt sich beim Aufbewahren sehr schnell und nimmt einen tranartigen Geruch an. Schmilzt bei ca. 62° und verflüchtigt sich teilweise. Zersetzt sich bei der Sublimation. — $C_6H_{15}ON + HCl$. Hygroskopisches Krystallpulver. F: 53—56°. — $2\,C_6H_{15}ON + H_2PtCl_6$. Rote oder orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 204° und 216°. — d-Tartrat $C_6H_{15}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Propylalkohol). F: 99—100°. $[\alpha]_D$: +16,5° (Wasser; c = 1,3). — Pikrat. F: 106—107°. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat. F: 89—91°.

Dimethyläthylpropylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$ (E I 362). *B.* Das Jodid entsteht bei längerer Einw. von Dimethyläthylamin auf Propyljodid bei Zimmertemperatur; die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1006). — Zersetzt sich bei der Destillation in Äthylen, Dimethylpropylamin, wenig Propylen, Dimethyläthylamin, sehr wenig Methanol und wahrscheinlich Methyläthylpropylamin. — Jodid. Hygroskopisch. — Das Pikrat schmilzt bei 185—187°.

Diäthylpropylamin $C_7H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 138). *B.* Durch Erhitzen von Triäthylpropylaminoniumjodid auf 260—270° oder, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Diäthyldipropylammoniumjodid auf 250—260° (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 2420).

Triäthylpropylammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ (H 138; E I 362). *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Triäthylamin mit Propyljodid auf dem Wasserbad (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 2419). — Jodid $C_9H_{22}N \cdot I$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 255—256°. Liefert beim Erhitzen auf 260—270° Diäthylpropylamin und Äthyljodid. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1065. — $C_9H_{22}N \cdot I + HgI_2$. Monoklin (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1314). F: 85°. — Pikrat. F: 144° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 496), 144,2° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 506).

Dipropylamin $C_6H_{15}N = (C_2H_5\cdot CH_2)_2NH$ (H 138; E I 362). *B.* Beim Leiten von Propylalkoholdampf und Ammoniak über Silicagel bei ca. 420°, neben anderen Produkten (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1075). Bei der Reduktion von Propionaldazin mit Aluminiumamalgam in verd. Alkohol, neben wenig Propylamin (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1157; Ж. **57**, 236). — Kp_{760}: 109,2° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). D^{20}: 0,7385 (HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 704). Oberflächenspannung bei 20°: 22,54 dyn/cm (H., CL., R.). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1,0 und 12,0 μ: BELL, *Am. Soc.* **49**, 1839; im Gebiet um 3 μ: SALANT, *Pr. nation Acad. USA.* **12**, 75; *C.* **1926** I, 3122; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 687. Zum Dipolmoment vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. Löslichkeit in wäßr. Salzlösungen bei 25°: HERZ, STANNER, *Ph. Ch.* **128**, 404. Verteilung zwischen Wasser und Benzol oder Toluol bei 25°: H., ST.; zwischen Wasser und Xylol, zwischen Wasser und Äther und zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 225, 626, 731. Grenzflächenspannung zwischen Dipropylamin und Wasser: HARKINS, CLARK, ROBERTS, *Am. Soc.* **42**, 704. Ausbreitung auf Wasser bei 20°: HA., FELDMAN, *Am. Soc.* **44**, 2676.

Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei 0° bei vorsichtiger Aufarbeitung N.N'-Dipropyl-N.N'-dipropionyl-hydrazin (GOLDSCHMIDT, VOETH, *A.* **435**, 268, 273). Verhalten gegen wäßr. Lösungen zahlreicher Metallsalze: E. T. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, Heft 2, S. 174; *C.* **1926** II, 470. Über die Fällbarkeit von Magnesium aus den Lösungen seiner Salze durch Dipropylamin vgl. F.; HEMMING, *Z. anorg. Ch.* **130**, 341. Liefert beim Schütteln mit Hydrazintricarbonsäure-triäthylester Hydrazodicarbonsäurediäthylester und Dipropylcarbamidsäure-äthylester (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 157). Gibt mit Chlorsulfonsäuremethylester in Äther Methyldipropylsulfamidsäure (S. 627) (DELÉPINE, DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **30**, 579; *C.* **1924** I, 415. Reagiert mit Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid unter Bildung eines in alkoh. Kalilauge mit hellgelber Farbe löslichen Amids (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1158; Ж. **57**, 238). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1066.

$C_6H_{15}N + HCl$. F: 274,5—275° (korr.) (KINDLER, *Ar.* **1927**, 404), 269—271° (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 759). Einfluß auf die Koagulation eines Arsentrisulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 311. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 804; *C.* **1925** I, 1675. — $C_6H_{15}N + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 230—235° (Zers.) (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 259). — $C_6H_{15}N + HI + I_2$. *B.* Aus Dipropylamin-hydrojodid und Äthylenjodid in heißem Alkohol (ST., B., *J. pr.* [2] **109**, 260). Stahlblaue Krystalle. F: 58—59°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. Wird durch Wasser zum Teil zersetzt. — $2C_6H_{15}N + H_2SnBr_6$. Dimorph. Monoklin prismatische Krystalle (aus Wasser oder Alkohol), D: 1,871 oder rhombische bipyramidale Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 259). — $2C_6H_{15}N + H_2SeBr_6$. Monoklin prismatische Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). D^{15}_{15}: 1,844 (M.). — $2C_6H_{15}N + H_2TeBr_6$. Monoklin prismatisch. D: 2,139 (M.). — $2C_6H_{15}N + H_2W_4O_{13} + H_2O$. Plättchen und Prismen (aus Wasser), die in dicker Schicht purpurrot erscheinen. Schmilzt unter Zersetzung zu einer blauen Flüssigkeit (EKELEY, *Am. Soc.* **31** [1909], 666). — $2C_6H_{15}N + H_2RuBr_5$. Schwarze Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (GUTBIER, KRAUSS, *B.* **54**, 2837). Die Lösungen zersetzen sich schnell, insbesondere beim Erwärmen. — $2C_6H_{15}N + H_2RuBr_6$. Blauschwarze Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (G., KR.). Die Lösungen zersetzen sich schnell, insbesondere beim Erwärmen. — Pikrat. F: 93—101° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 470), 98,6° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 503).

Dimethyldipropylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$ (E I 363). *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethylamin und Propyljodid im Rohr bei 50° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 505). — Pikrat. F: 92° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 495), 93° (W., U., B.).

Äthyldipropylamin $C_8H_{19}N = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_2H_5$ (H 139). *B.* Durch Erhitzen von Äthyltripropylammoniumjodid auf 260—270° oder, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Diäthyldipropylammoniumjodid auf 250—260° (v. AUWERS, MAUSS, *B* **61**, 2420). — Kp: 130—132°.

Methyläthyldipropylammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$ (E I 363). Das Pikrat schmilzt bei 72° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 497).

Diäthyldipropylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N(C_2H_5)_2\cdot OH$ (E I 363). *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Äthyldipropylamin mit Äthyljodid auf dem Wasserbad (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 2420) oder von Diäthylamin mit Propyljodid im Rohr auf 50° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 506). — $C_{10}H_{24}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 238—240° (v. AU., M.). Liefert beim Erhitzen auf 250—260° Äthyldipropylamin, Diäthylpropylamin, Äthyljodid und Propyljodid (v. AU., M.). — Pikrat. F: 80—81° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 498), 79,8° (W., U., B.).

Tripropylamin $C_9H_{21}N = (C_2H_5\cdot CH_2)_3N$ (H 139; E I 363). *B.* In geringer Menge neben Propyl- und Dipropylamin beim Leiten von Propylalkohol und Ammoniak über Silicagel bei ca. 420° (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1075). Bei der Hydrierung von Propionaldehyd oder Propionaldoxim in Ammoniak bei Gegenwart von kolloidalem Platin unter 3 Atm. Überdruck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1457) oder von Propionaldoxim in Wasser bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (GULEWITSCH, BROUDE, *B.* **57**, 1652). Aus Propionitril bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin unter 3 Atm. Überdruck in Wasser (SK., K., *M.* **53/54**, 758). — E: —100,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266). Kp_{760}: 156 ± 0,4° (T., *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 69; *C.* **1921** III, 288); Kp: 156,5—157° (WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 514). Parachor: SUGDEN, *Soc.* **125**, 1185; MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1,0 und 12,0 μ: BELL, *Am. Soc.* **49**, 1840; im Gebiet um 3 μ: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12**, 75; *C.* **1926** I, 3122; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 687. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Tripropylamin: KATZ, *Kautschuk* **1927**, 218; *C.* **1927** II, 1206; K., SELMAN, *Z. Phys.* **46**, 394; *C.* **1928** I, 1743. Erstarrungspunkte von Gemischen mit Wasserstoffperoxyd: MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 678. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 514; *C.* **1925** I, 1674. Einfluß dünner Wandschichten von Tripropylamin auf die Ausflußzeit von Wasser aus Capillaren: TRAUBE, WHANG, *Ph. Ch.* **138**, 110.

Gibt bei der Ozonisierung in Chloroform unter Kühlung Tripropylaminoxyd; bei der Ozonisierung ohne Lösungsmittel bilden sich außerdem noch geringe Mengen Propionaldehyd(?) und Salpetersäure (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2706). Liefert mit Tetranitromethan in Alkohol + Eisessig im Rohr bei 100° Dipropylnitrosamin (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1417; SCHM., D.R.P. 370081; *C.* **1923** II, 996; *Frdl.* **14**, 347). Wärmetönung bei der Einw. auf Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEFF, *Bl.* [4] **37**, 178. — Mikrochemischer Nachweis als Perchlorat: CORDIER, *M.* **43**, 528.

$C_9H_{21}N + HCl$. Einfluß auf die Koagulation eines Arsentrisulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 311. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 0° und 25° sowie bei Gegenwart von Triäthylamin-hydrochlorid bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 804, 1033; *C.* **1925** I, 1675; in Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Aceton und Propionitril bei 25°: W., *Ph. Ch.* **100**, 524. — $C_9H_{21}N + HAuCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 154—161°, je nach Art des Erhitzens (GULEWITSCH, BROUDE, *B.* **57**, 1652). — $[(C_3H_7)_3NH]_3Bi_2Cl_9$. Krystalle. Schwer löslich in Salzsäure (GUTBIER, MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 145). An der Luft unbeständig. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_9H_{21}N + H_2SnBr_6$. Ist dimorph; bildet gelbe, monoklin prismatische Krystalle (D: 1,940) oder dunkelrote Nadeln oder Rhomboeder (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 266). — $2C_9H_{21}N + H_2SeBr_6$. Tief dunkelrote monoklin prismatische Krystalle, D: 1,920 (M.). — $2C_9H_{21}N + H_2TeBr_6$. Ist dimorph; krystallisiert monoklin prismatisch (D: 1,904) oder rhombisch (D: 1,920) (M.). — Pikrat. F: 114—115° (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 2420, Anm. 12; WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 504).

Tripropylaminoxyd $C_9H_{21}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_3NO$ (H 140). *B.* Durch Ozonisierung von Tripropylamin in Chloroform oder ohne Lösungsmittel unter Kühlung (STRECKER, BALTES, *B.* **54**, 2707). — Das Pikrat schmilzt bei 129,5° (ST., B.).

Methyltripropylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_3N(CH_3)\cdot OH$ (H 140; E I 364). — $C_{10}H_{24}N\cdot I + HgI_2$. Monoklin (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1315). F: 123°. — Pikrat. F: 82—83° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 500), 82,2° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 507).

Äthyltripropylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_3N(C_2H_5)\cdot OH$ (H 140; E I 364). — Jodid $C_{11}H_{26}N\cdot I$. F: 238° (v. AUWERS, MAUSS, *B.* **61**, 2420). Ebullioskopisches Verhalten in Dichlormethan: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1495; *C.* **1925** I, 1676. Elektrische Leitfähigkeit in Dichlormethan bei 25°: W., *Ph. Ch.* **100**, 520. Liefert beim Erhitzen auf 260—270° Propyljodid und Äthyldipropylamin (v. AU., M.). — $C_{11}H_{26}N\cdot I + HgI_2$. Rhombisch (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1315). F: 135°. — Pikrat. F: 108° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 501), 107,2° (W., ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 507).

Tetrapropylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_4N\cdot OH$ (H 140; E I 364). Ionenbeweglichkeit in nicht wäßr. Lösungsmitteln: ULICH, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924/26], 600. Verhalten gegen wäßr. Lösungen zahlreicher Metallsalze: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, Heft 2, S. 176; *C.* **1926** II, 470. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1066. — Mikrochemischer Nachweis als Perchlorat: CORDIER, *M.* **43**, 529. Gravimetrische Bestimmung als Salz der Reineckesäure (S. 624): HEIN, SEGITZ, *Fr.* **72**, 119.

Fluorid $C_{12}H_{28}N\cdot F$. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 25°: FRUMKIN, REICHSTEIN, KULVARSKAJA, *Koll.-Z.* **40**, 10; *C.* **1926** II, 2542. — Chlorid $C_{12}H_{28}N\cdot Cl$. Einfluß auf die Koagulation eines Arsentrisulfid-Sols: FREUNDLICH, SLOTTMAN, *Ph. Ch.* **129**, 311. Kryo-

skopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 594. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 0°: REHBINDER, *Ph. Ch.* **111**, 454; bei 25°: FR., R., K. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°, auch in Gegenwart von Isoamylamin-hydrochlorid: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 805; 1036; *C.* **1925** I, 1675. — $C_{12}H_{28}N \cdot Cl + ICl$. *B.* Beim Umkrystallisieren der nachfolgenden Verbindung aus Alkohol (CHATTAWAY, HOYLE, *Soc.* **123**, 662). Blaßgelbe Nadeln. F: 145°. — $C_{12}H_{28}N \cdot Cl + ICl_3$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von Tetrapropylammoniumjodid in Alkohol (CH., H.). Hellgelbe Tafeln. Schmilzt unter Entwicklung von Chlor bei 148—160°. Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die vorangehende Verbindung über. — $C_{12}H_{28}N \cdot Cl + IBr$. *B.* Aus Tetrapropylammoniumbromid und Jodmonochlorid in Eisessig (CH., H.). Orangefarbene Prismen. F: 143°. — Bromid. $C_{12}H_{28}N \cdot Br$. Krystalle (aus Essigester). F: 252° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1929**, 1297). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 25°: FRUMKIN, REICHSTEIN, KULVARSKAJA, *Koll.-Z.* **40**, 10; *C.* **1926** II, 2542.

Jodid $C_{12}H_{28}N \cdot I$. Löslichkeit in Zinkdiäthyl und Zinkdimethyl: HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* **158**, 166, 170. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 594; in Eisessig, Diphenylamin und Phenol: WALDEN, *Ph. Ch.* **94**, 313, 325, 332; *Z. El. Ch.* **26**, 61. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform und Dichlormethan: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 525, 1495; *C.* **1925** I, 1674, 1676. Dichte der gesättigten Lösung in Zinkdiäthyl bei 23°: H., S. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 25°: FRUMKIN, REICHSTEIN, KULVARSKAJA, *Koll.-Z.* **40**, 10; *C.* **1926** II, 2542. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Chloroform bei 12—14° und bei 20° sowie in Äthylanilin, Tetrachloräthan, Pyridin und Wasser bei 20°: WA., ULICH, WERNER, *Ph. Ch.* **116**, 265; U., *Z. El. Ch.* **31**, 413; von Lösungen in Aceton und Cyanessigsäuremethylester bei 20° und in Benzonitril bei 21°: WA., WE., *Ph. Ch.* **124**, 409. Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Beweglichkeit der Ionen bei 25°: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 265; *C.* **1928** II, 2430. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: BENCOWITZ, RENSHAW, *Am. Soc.* **48**, 2150, 2154; in Chloroform und Methylenchlorid bei 25°: WA., *Ph. Ch.* **100**, 520; in Chloroform auch in Gegenwart von Isoamylamin-hydrojodid und -hydrobromid bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 805, 1036, 1037; *C.* **1925** I, 1675; in Äthylenchlorid bei 25°: WA., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 97; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 280; in Anilin und 3-Chlor-anilin bei 25°: WA., *Z. El. Ch.* **26**, 74; in Zinkdiäthyl und Zinkdimethyl bei 25°: HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* **158**, 166. Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwischen Luft und der wäßr. Lösung: FRUMKIN, DONDE, *Ph. Ch.* **123**, 342. Oxydationspotential in flüssigem Ammoniak: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281. Bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak entsteht an der Kathode eine blaue Lösung (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895; vgl. a. SCH., *B.* **53**, 1693). — $C_{12}H_{28}N \cdot I + Br_2$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol + Eisessig (CHATTAWAY, HOYLE, *Soc.* **123**, 662). Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 140°. — $C_{12}H_{28}N \cdot I + I_2$. *B.* Aus berechneten Mengen der Komponenten (CH., H.) oder aus Tetrapropylammoniumjodid und Äthylenjodid in Alkohol bei 50° (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 261). Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (ST., B.), 97° (CH., H.). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser (ST., B.). — $C_{12}H_{28}N \cdot I + 2I_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und der entsprechenden Menge Jod in warmem Alkohol (CH., H.). Grüne, metallisch glänzende Plättchen (aus Alkohol). F: 82°. — $C_{12}H_{28}N \cdot I + 3I_2$. *B.* Aus berechneten Mengen der Komponenten in Alkohol (CH., H.). Dunkelblaue, metallischglänzende Plättchen (aus Alkohol). F: 85°. — Verbindung mit Chloroform. Blättchen. Zerfällt an der Luft und beim Erwärmen mit Wasser ziemlich schnell in die Komponenten (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 241). — Verbindung mit Bromoform $C_{12}H_{28}N \cdot I + CHBr_3$. Prismen. F: 76—77° (ST., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zerfällt in Äther sofort, in Wasser oder an der Luft langsam in die Komponenten. — Verbindung mit Jodoform $C_{12}H_{28}N \cdot I + CHI_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 181—182° bei schnellem Erhitzen (ST., B.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Nitrat $C_{12}H_{28}N \cdot NO_3$. Zur Ultraviolett-Absorption in Chloroform vgl. HANTZSCH, *B.* **59**, 1105. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: EBERT, LANGE, *Ph. Ch.* [A] **139**, 594. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform und in Dichlormethan: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 526, 1494; *C.* **1925** I, 1674, 1676. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 25°: FRUMKIN, REICHSTEIN, KULVARSKAJA, *Koll.-Z.* **40**, 10; *C.* **1926** II, 2542. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 805; *C.* **1925** I, 1675. — Perchlorat $C_{12}H_{28}N \cdot ClO_4$. D: 1,2 (W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 281). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen bei 25°: FR., R., K. Elektrische Leitfähigkeit in Äthylenchlorid bei 25°: W., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 97; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR. — $C_{12}H_{28}N \cdot I + HgI_2$. Monoklin (BARKER, PORTER, *Soc.* **117**, 1316). F: 178°. — $C_{12}H_{28}N \cdot Cl + CrOCl_3$. Gelbbraune bis rotbraune Tafeln. Beständig an trockner Luft. Unzersetzt löslich in Nitrobenzol, Acetophenon, Eisessig und konz. Salzsäure (OLSSON, *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 11; *C.* **1924** II, 817). — Salz der Reineckesäure $C_{12}H_{28}N \cdot [Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$. *B.* Aus Reineckes Salz

$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ und Tetrapropylammoniumjodid in verd. Methanol oder Alkohol (HEIN, SEGITZ, *Fr.* **72**, 120). Hellrosa Krystalle. F: 155—156° (Zers.; Bad 150°). — $2C_{12}H_{28}N \cdot Cl + MnCl_2$. Grüne Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (O., *Ark. Kemi* **9**, Heft 10, S. 5; *C.* **1924** II, 816). — Pikrat. F: 120° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 502), 119,6° (W., ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 507), 117,5—118° (korr.) (SUGDEN, WILKINS, *Soc.* **1929**, 1297).

Propylisocyanid $C_4H_7N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N\!:\!C$ (H 141). Liefert beim Behandeln mit Chloralhydrat in Äther β.β.β-Trichlor-milchsäure-propylamid (PASSERINI, *G.* **56**, 828). Mit Benzaldehyd und Benzoesäure in Äther entsteht Benzoylmandelsäure-propylamid.

„Tetrapropylferrocyanid" $[(C_4H_7N)_4Fe(CN)_2]$. *B.* Neben der Verbindung $C_{20}H_{34}O_4N_8Fe_3$ (s. u.) beim Erhitzen von Silberferrocyanid mit Propyljodid auf dem Wasserbad (HÖLZL, *M.* **48**, 81). Nadeln. F: 107—111°. Löslich in Chloroform und Wasser. Wird durch siedendes Wasser in geringem Maße zersetzt. Gibt beim Kochen mit Lauge Isonitril-Geruch. Liefert mit Silbernitrat nur ganz allmählich eine Fällung, mit Eisenchlorid eine Violettfärbung.

Verbindung $C_{20}H_{34}O_4N_8Fe_3$. Zur Konstitution vgl. HÖLZL, *M.* **48**, 83. — *B.* Siehe bei der vorangehenden Verbindung. — Krystalle. Schwer löslich oder unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich langsam in heißem Pyridin, sehr schwer in Salzsäure. Elektrisches Leitvermögen wäßr. Lösungen bei 25°: H. — Gibt beim Kochen mit Lauge starken Isonitril-Geruch. Liefert bei längerem Kochen mit Kaliumcyanid Kaliumferrocyanid.

N-Propyl-acetamid, Acetylpropylamin $C_5H_{11}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 142). *B.* Durch längeres Erhitzen von Propylbromid mit 4 Mol Acetamid im Rohr auf 220° (ERICKSON, *B.* **59**, 2668; NICHOLAS, E., *Am. Soc.* **48**, 2175). — Kp: 225°.

N-Propyl-propionamid, Propionylpropylamin $C_6H_{13}ON = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Neben N-Propyliden-propionamid bei der Destillation von N.N'-Dipropyl-N.N'-dipropionyl-hydrazin unter 0,4 mm Druck (GOLDSCHMIDT, VOETH, *A.* **435**, 274). — Unangenehm acetamidartig riechendes, gelbliches Öl. $Kp_{0,4}$: 64—65°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Färbt sich beim Aufbewahren bräunlich.

Malonsäure-bis-propylamid, N.N'-Dipropyl-malonamid $C_9H_{18}O_2N_2 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO)_2CH_2$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester und Propylamin im Rohr bei 125—130° (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 367). — Tafeln (aus Aceton). F: 139° (B., W., WH.). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äthylacetat, Essigsäure, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Aceton, Benzol und Wasser; schwer löslich in Petroläther (B., W., WH.). — Gibt mit Schwefeldichlorid in Benzol Chlormercapto-malonsäure-bis-propylamid (NAIK, JADHAV, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 270; *C.* **1927** I, 1457), mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_9H_{16}O_2N_2S_2$ (Krystalle aus Alkohol; sintert bei 172°; F: 180°; sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äthylacetat, Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, löslich in Alkohol, Methanol und Toluol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther) (NAIK, BHAT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 527; *C.* **1928** I, 1759).

Brommalonsäure-bis-propylamid, N.N'-Dipropyl-C-brom-malonamid $C_9H_{17}O_2N_2Br = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO)_2CHBr$. *B.* Aus Malonsäure-bis-propylamid und 1 Mol Brom in warmem Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 367). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, Petroläther und Ligroin. — Wird durch Kaliumjodid in Eisessig zu Malonsäure-bis-propylamid reduziert.

Dibrommalonsäure-bis-propylamid, N.N'-Dipropyl-C.C-dibrom-malonamid $C_9H_{16}O_2N_2Br_2 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO)_2CBr_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-propylamid und überschüssigem Brom in heißem Wasser (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 368). Aus Brommalonsäure-bis-propylamid und Brom in heißem Chloroform (B., W., WH.). — Prismen (aus Petroläther). F: 78,5°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Wird durch Kaliumjodid in Eisessig zu Malonsäure-bis-propylamid reduziert.

α-Thiomalonsäure-α-propylamid $C_6H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz bildet sich bei längerer Einw. von überschüssiger kalter 20%iger Natronlauge auf Propylaminothioformyl-malonsäure-diäthylester oder -dimethylester (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — $NaC_6H_{10}O_2NS$. Plättchen von bitterem Geschmack. Zersetzt sich bei 155—156°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Aceton; die Acetonlösung ist nicht mischbar mit schwacher Alkalilauge. Reagiert in Wasser gegen Phenolphthalein alkalisch. Krystallisiert auch aus schwach salzsaurer Lösung unverändert als Natriumsalz aus.

Propylaminothioformyl-malonsäure-dimethylester $C_9H_{15}O_4NS = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Natriummalonsäure-dimethylester mit Propyl-

senföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — Nadeln. F: 42—43°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in verd. Alkalilauge. — Zersetzt sich vollständig beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalien; bei längerer Einw. von überschüssiger kalter 20%iger Natronlauge entsteht das Natriumsalz des α-Thiomalonsäure-α-propyl-amids. — Natriumverbindung. Löslich in kaltem Wasser.

Propylaminothioformyl-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_4NS = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Natriummalonsäure-diäthylester mit Propylsenföl in Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — Nadeln. F: ca. 11°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in verd. Alkalilauge. — Zersetzt sich vollständig beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalien; bei längerer Einw. von überschüssiger kalter 20%iger Natronlauge entsteht das Natriumsalz des α-Thiomalonsäure-α-propylamids. — Natriumverbindung. Löslich in kaltem Wasser.

Propylcarbamidsäure-äthylester, Propylurethan $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 142; E I 366). Löslichkeit in Wasser bei 15,5°: FÜHNER, *B.* **57**, 514. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung: F., *Bio. Z.* **120**, 147. Beschleunigt die Sedimentation einer wäßr. Kaolin-Suspension (RONA, GYÖRGY, *Bio. Z.* **105**, 136). Einfluß auf die elektromotorische Wirksamkeit von Kollodium-Membranen: ANSELMINO, *Pflügers Arch. Physiol.* **220**, 635; *C.* **1929** I, 1125.

N.N'-Dipropyl-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 142). *B.* Beim Lösen von Dipropylcarbodiimid in verd. Salzsäure (LECHER, *A.* **445**, 55).

N-Propyl-N'-butyryl-harnstoff $C_8H_{16}O_2N_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 142; E I 366). *B.* Beim längeren vorsichtigen Behandeln von N-Chlor-butyramid mit 1 Mol starker Natronlauge unter Kühlung (ROBERTS, *Soc.* **123**, 2781). — Krystalle (aus Wasser). F: 100,4—101,4°.

N-Propyl-N'-[diäthyl-cyan-acetyl]-harnstoff, Diäthylcyanessigsäure-[ω-propylureid] $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CN$. *B.* Durch Reduktion von N-[β.γ-Dibrom-propyl]-N'-[diäthyl-cyanacetyl]-harnstoff mit Zinkstaub in siedendem verdünntem Alkohol (DIELS, *A.* **432**, 126). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

1-Propyl-biuret $C_5H_{11}O_2N_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Propylamin mit Nitrobiuret in wenig Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Krystalle (aus Wasser). F: 147,2—147,6°.

Propylguanidin $C_4H_{11}N_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. $C_2H_5\cdot CH_2\cdot N:C(NH_2)_2$. *B.* Das Sulfat entsteht beim Kochen von S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat mit Propylamin in wenig Wasser (PIOVANO, *G.* **58**, 247; KUMAGAI, KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 25; *C.* **1928** I, 2843). — Antidiabetische Wirkung: KU., KA., SH. — $2C_4H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 220° (Zers.) (P.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_4H_{11}N_3 + HAuCl_4$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.) (P.). Verändert sich etwas an der Luft. — $2C_4H_{11}N_3 + H_2PtCl_6$. Goldgelbe Prismen. F: 195° (Zers.) (P.). — Pikrat. F: 177—178° (P.).

1-Propyl-biguanid, N-Propyl-N'-guanyl-guanidin $C_5H_{13}N_5 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Propylamin und Cyanguanidin in Wasser bei Gegenwart von Kupfersulfat im Rohr bei 100° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1400). — $2C_5H_{13}N_5 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 193—196°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

N'-Nitro-N-propyl-guanidin $C_4H_{10}O_2N_4 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Aus Nitroguanidin und einer 10%igen wäßrigen Lösung von Propylamin bei 60—70° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304). — Nadeln. F: 98—98,5°. — Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickoxyd. Zersetzt sich langsam in siedendem Wasser.

Propylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$ (H 142). F: 111° (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 423).

Dipropylurethan, Dipropylcarbamidsäure-äthylester $C_9H_{19}O_2N = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 143). *B.* Beim Schütteln von Hydrazintricarbonsäuretriäthylester mit Dipropylamin, neben Hydrazodicarbonsäurediäthylester (DIELS, BORGWARDT, *B.* **53**, 157). — Angenehm nach Gewürznelken riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 83°.

N.N-Dipropyl-harnstoff $C_7H_{16}ON_2 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot NH_2$ (H 143; E I 366). *B.* Aus Dipropylamin und Nitroharnstoff in Wasser, neben sehr geringen Mengen 1.1-Dipropylbiuret (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1798). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75,8—76,1°. — Das Pikrat schmilzt bei 136°.

1.1-Dipropyl-biuret $C_8H_{17}O_2N_3 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* In sehr geringer Menge neben N.N-Dipropyl-harnstoff bei der Umsetzung von Dipropylamin mit Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1799). Beim Erwärmen von Dipropylamin mit Nitrobiuret in wenig Wasser (D., B., *Am. Soc.* **51**, 1804). — Nadeln (aus Wasser). F: 129—129,4°.

Dipropylcyanamid $C_7H_{14}N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CN$ (H 144). Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 97° (FRANSSEN, *Bl.* [4] **43**, 180). Zwei Präparate zeigten: $D_4^{24,4}$: 0,8572; $n_\alpha^{24,4}$: 1,4274; $n_D^{24,4}$: 1,4298; $n_\beta^{24,4}$: 1,4354; $n_\gamma^{24,4}$: 1,4401 und $D_4^{18,6}$: 0,8637, $n_\alpha^{18,6}$: 1,4283, $n_{He}^{18,6}$: 1,4307, $n_\beta^{18,6}$: 1,4362, $n_\gamma^{18,6}$: 1,4410 (v. AUWERS, ERNST, *Ph. Ch.* **122**, 248). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther und Hexan: FR.

Dipropyldithiocarbamidsäure $C_7H_{15}NS_2 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CS_2H$. *B.* Das Alkalisalz entsteht aus Propylamin und Schwefelkohlenstoff in Alkalilauge (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 465). — $KC_7H_{14}NS_2$. Hygroskopisch; fühlt sich fettig an (C.). — $Cu(C_7H_{14}NS_2)_2$. Schwarze Nadeln. F: 101—102° (C.). — Zinksalz. F: 114° (WHITBY, MATHESON, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **18** III, 113; *C.* **1925** I, 1290). — Cadmiumsalz. F: 160,5° (WH., M.). — $Co(C_7H_{14}NS_2)_3$. Krystalle. F: 160—162° (C.). — $Ni(C_7H_{14}NS_2)_2$. Krystalle. F: 130° (C.), 135,5° (WH., M.).

Propylisocyanat $C_4H_7ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot N:CO$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-propylester und Kaliumcyanat in Gegenwart von Natriumcarbonat bei ca. 125° (SLOTTA, LORENZ, *B.* **58**, 1323). — Kp: ca. 80°.

Kohlensäure-bis-propylimid, Dipropylcarbodiimid, Carbobispropylimid $C_7H_{14}N_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot N:C:N\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 145). *B.* Zur Bildung nach CHANCEL, *Bl.* [3] **9**, 239 vgl. FRANSSEN, *Bl.* [4] **43**, 182. — Riecht angenehm aromatisch. Kp_{28}: 76° (FR.); Kp_{10}: 53° (LECHER, *A.* **445**, 55). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Äther: FR. Sehr schwer löslich in Wasser (L.). Löst sich in verd. Salzsäure zum Teil unter Bildung von N.N'-Dipropylharnstoff (L.). Elektrische Leitfähigkeit in 50%igem Alkohol: L. — Bei der Einw. von etwas weniger als $^1/_2$ Mol Pikrinsäure in Äther entsteht ein bei 166—169° (korr.; Zers.) schmelzendes Pikrat; mit 2 Mol Pikrinsäure in Äther bildet sich N.N'-Dipropyl-pikrylharnstoff (L.).

Propylisothiocyanat, Propylsenföl $C_4H_7NS = C_2H_5\cdot CH_2\cdot N:CS$ (H 145; E I 366). *B.* Durch Umsetzen einer 33%igen Propylamin-Lösung mit Thiophosgen in Chloroform (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 422). — Kp: 153° (korr.).

β.β.β-Trichlor-milchsäure-propylamid, [β.β.β-Trichlor-lactyl]-propylamin $C_6H_{10}O_2NCl_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Beim Behandeln von Chloralhydrat mit Propylisocyanid in Äther (PASSERINI, *G.* **56**, 828). — Krystalle (aus Ligroin). F: 116° bis 118° (Zers.).

Chlormercapto-malonsäure-bis-propylamid $C_9H_{17}O_2N_2ClS = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO)_2CH\cdot SCl$. *B.* Aus Malonsäure-bis-propylamid und Schwefeldichlorid in Benzol (NAIK, JADHAV, *Quart. J. indian chem. Soc.* **3**, 270; *C.* **1927** I, 1457). — Krystalle (aus Benzol). F: 141—142°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Chloroform, Äther und Petroläther.

Methandisulfonsäure-bis-propylamid, N.N'-Dipropyl-methionamid $C_7H_{18}O_4N_2S_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methionsäurediphenylester mit Propylamin und Benzol im Rohr auf 150° (BACKER, *R.* **47**, 945). — Blättchen (aus Wasser). F: 171,5°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Wasser, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit absol. Salpetersäure bei 0° Methandisulfonsäure-bis-propylnitramid.

Methansulfonsäure-dipropylamid, Methansulfonyl-dipropylamin $C_7H_{17}O_2NS = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Behandlung von Methansulfonsäurechlorid mit 2 Mol Dipropylamin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Öl. — Wird durch mehrstündiges Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

Dipropylsulfamidsäure-methylbetain, Anhydro-[sulfo-methyl-dipropylammoniumhydroxyd], „Methyldipropylsulfamidsäure" $C_7H_{17}O_3NS = (C_2H_5\cdot CH_2)_2(CH_3)\overset{+}{N}\cdot SO_2\cdot \overset{-}{O}$. *B.* Aus Dipropylamin und Chlorsulfonsäure-methylester in Äther (DELÉPINE, DEMARS, *Bl. Sci. pharmacol.* **30**, 579; *C.* **1924** I, 415. — Krystalle (aus Wasser). F: 120—121°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Äther, schwer in kaltem Wasser.

Propylamin-N.N-disulfonsäure, Propylimidodisulfonsäure, Propyliminodisulfonsäure $C_3H_9O_6NS_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot N(SO_3H)_2$. *B.* Das Dikaliumsalz bildet sich beim Kochen von Propyljodid mit der berechneten Menge Trikaliumimidodisulfonat $KN(SO_3K)_2$ in Wasser (TRAUBE, WOLFF, *B.* **53**, 1497). — $K_2C_3H_7O_6NS_2$. Nadeln (aus Wasser). Liefert bei längerem Kochen mit wäßr. Salzsäure Propylamin.

N-Nitroso-dipropylamin, Dipropylnitrosamin $C_6H_{14}ON_2 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot NO$ (H 146; E I 367). *B.* Beim Erhitzen von Tripropylamin mit Tetranitromethan in Eisessig + Alkohol im Rohr auf 100° (SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1417; SCHM., D.R.P. 370081; *C.* **1923** II, 996; *Frdl.* **14**, 347). — $Kp_{1,5}$: 59—61° (korr.) (SCHM., SCHU.).

Methandisulfonsäure-bis-propylnitramid, N.N'-Dinitro-N.N'-dipropylmethionamid $C_7H_{16}O_8N_4S_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot N(NO_2)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methandisulfonsäure-bis-propylamid und absol. Salpetersäure bei 0° (BACKER, *R.* **47**, 946). — Krystalle. F: 47—48°. Leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser.

Substitutionsprodukte des Propylamins.

2-Chlor-1-amino-propan, β-Chlor-propylamin $C_3H_8NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot NH_2$ (E I 367). Inaktive Form. *B.* Zur Bildung nach GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 810 vgl. SMITH, PLATON, *B.* **55**, 3151. — Liefert beim Diazotieren in schwach saurer Lösung ein ungetrenntes Gemisch von ca. 40% 2-Chlor-propanol-(1) und 60% 1-Chlor-propanol-(2). Gibt bei längerer Einw. von verd. Natronlauge Propylenimin, das durch wiederholtes Eindampfen mit konz. Salzsäure in 1-Chlor-2-amino-propan übergeführt wird. — $C_3H_8NCl + HCl$ (aus Alkohol + Essigester). F: 179° (korr.).

2-Brom-1-amino-propan, β-Brom-propylamin $C_3H_8NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 148; E I 368). — $C_3H_8NBr + HBr$. Krystalle (aus Eisessig + Äthylacetat + Äther) (BOESE, *B.* **53**, 2000).

3-Brom-1-amino-propan, γ-Brom-propylamin $C_3H_8NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 149). Kinetik der Umwandlung des Hydrobromids in Trimethylenimin unter der Einw. wäßr. Natronlauge zwischen 25,5° und 35,5°: FREUNDLICH, KROEPELIN, *Ph. Ch.* **122**, 43.

3-Brom-1-diäthylamino-propan, Diäthyl-[γ-brom-propyl]-amin $C_7H_{16}NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim wiederholten Abdampfen von [γ-Diäthylamino-propyl]-phenyl-äther mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (MARVEL, ZARTMAN, BLUTHARDT, *Am. Soc.* **49**, 2301). — Flüssigkeit, die schnell trübe wird. Kp_7: 60—64°. D_4^{25}: 1,1524. n_D^{25}: 1,4580. — Polymerisiert sich beim Aufbewahren ziemlich schnell, wahrscheinlich zu N.N'-Diäthyl-[bis-trimethylen-diamin]-bis-bromäthylat $Br\cdot(C_2H_5)_2N{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}}{>}N(C_2H_5)_2\cdot Br$ (Syst. Nr. 3460). Gibt bei längerem Kochen mit Natriummalonester in absol. Alkohol [γ-Diäthylamino-propyl]-malonsäure-diäthylester. — $C_7H_{16}NBr + HBr$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Butylalkohol + Äther). F: 91—94°.

2.3-Dibrom-1-amino-propan, β.γ-Dibrom-propylamin $C_3H_7NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 149; E I 368). Inaktive Form. *B.* Das Hydrobromid bildet sich bei 8—9-stdg. Kochen von N-[β.γ-Dibrom-propyl]-phthalimid mit 48%iger Bromwasserstoffsäure (WEIZMANN, HASKELBERG, MALKOWA, *H.* **184**, 243). — Zersetzt sich beim Aufbewahren in wasserfreier ätherischer Lösung allmählich unter Wasserstoff-Entwicklung und Abscheidung einer hellgelben, amorphen, unlöslichen Verbindung $C_6H_8N_2Br_2$ (?) und eines krystallinen Hydrobromids $C_3H_8NBr_2 + HBr$ (F: ca. 170° [Zers.]); über weitere Umwandlungen dieser Produkte sowie über Verbindungen, die beim Eindampfen der äther. Lösung und nachfolgenden Behandeln mit Aceton erhalten werden, vgl. ABDERHALDEN, PAQUIN, *B.* **53**, 1125, 1127, 1131.

2.3-Dibrom-1-acetamino-propan, N-[β.γ-Dibrom-propyl]-acetamid, N-Acetyl-β.γ-dibrom-propylamin $C_5H_9ONBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 151). Die von CHIARI, *M.* **19**, 574 beschriebene Verbindung wird von BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2139 als verunreinigtes γ-Brom-β-acetoxy-propylamin-hydrobromid (S. 739) erkannt. — *B.* N-[β.γ-Dibrom-propyl]-acetamid entsteht durch Einw. von Brom auf N-Allyl-acetamid in Chloroform unter Kühlung, neben γ-Brom-β-acetoxy-propylamin-hydrobromid (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2146). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: ca. 65°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Spaltet beim Kochen mit Wasser kaum Brom ab; beim Erhitzen mit Silbernitrat-Lösung entsteht sofort Silberbromid. Geht beim monatelangen Aufbewahren oder beim 15 Min. langen Erhitzen auf 100° in γ-Brom-β-acetoxy-propylamin-hydrobromid über.

Bromessigsäure-[β.γ-dibrom-propylamid], N-Bromacetyl-β.γ-dibrom-propylamin $C_5H_8ONBr_3 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf N-Allyl-bromacetamid in Chloroform unter Kühlung, neben geringen Mengen γ-Brom-β-bromacetoxy-propylamin-hydrobromid (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2148). — Prismen oder Nadeln (aus Äther). F: 77—79°. Leicht löslich in Chloroform, Äthylacetat, Aceton und Alkohol, ziemlich leicht in warmem Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther. Löst sich in heißem Wasser unter teilweiser Umlagerung zu γ-Brom-β-bromacetoxy-propylamin-hydrobromid.

[β.γ-Dibrom-propyl]-carbamidsäure-äthylester, [β.γ-Dibrom-propyl]-urethan $C_6H_{11}O_2NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Allylurethan in Chloroform (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2147). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 44°. Unzersetzt destillierbar. Sublimiert langsam bei Zimmertemperatur. Löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol, Äthylacetat und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther, kaum in Wasser.

[β.γ-Dibrom-propyl]-harnstoff $C_4H_8ON_2Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 151). Liefert beim Erhitzen mit Diäthylmalonitril oder Diäthylcyanessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung auf 102—105° eine Verbindung $C_4H_7ON_2Br$ vom Schmelzpunkt 146° (DIELS, *A.* **432**, 136).

N-[β.γ-Dibrom-propyl]-N'-[diäthyl-cyan-acetyl]-harnstoff, Diäthylcyanessigsäure-[ω-(β.γ-dibrom-propyl)-ureid] $C_{11}H_{17}O_2N_3Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C(CN)(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben überwiegenden Mengen 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure-bromimid-(6)-hydrobromid aus 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure-imid-(6) bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig unter Kühlung (DIELS, *A.* **432**, 125). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 120°. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in verd. Alkohol N-Propyl-N'-[diäthyl-cyanacetyl]-harnstoff.

[β.γ-Dibrom-propyl]-isothiocyanat, [β.γ-Dibrom-propyl]-senföl $C_4H_5NBr_2S = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot N{:}CS$ (H 151). Liefert beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100—110° nicht 2-Äthoxy-5-brommethyl-Δ^2-thiazolin (DIXON, *Soc.* **69**, 32), sondern 2-Oxy-5-brommethyl-Δ^2-thiazolin (Syst. Nr. 4271) (HANN, *Am. Soc.* **45**, 485). Analog verläuft die Reaktion mit anderen Alkoholen.

2. ***2-Amino-propan, Isopropylamin*** $C_3H_9N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ (H 152; E I 368). *B.* Durch Hydrierung von Aceton in Gegenwart von Nickel in verd. Ammoniak unter 20 Atm. Druck bei 90° (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1688) oder, neben wenig Diisopropylamin, in 7—8%igem alkoholischem Ammoniak unter Atmosphärendruck bei 15—20° (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226). In geringer Menge aus Acetonoxim durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in 50%igem Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1041; Ж. **57**, 232) oder beim Leiten im Gemisch mit Wasserstoff über Kupfer bei 200° (YAMAGUCHI, *Bl. chem. Soc. Japan* **1**, 39; *C.* **1926** I, 3538). Neben anderen Produkten durch Reduktion von Dimethylketazin mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz mit oder ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur (TAIPALE, Ж. **54**, 654; *B.* **56**, 957) oder in Gegenwart von Nickel bei 150° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1265; *Bl.* [4] **27**, 544). Neben wenig Diisopropylamin bei der Reduktion von Dimethylketazin (MAZ., *Bl.* [4] **37**, 1160; Ж. **57**, 240) oder von Acetonphenylhydrazon (MAZ., *Bl.* [4] **37**, 1036; Ж. **57**, 224) mit Aluminiumamalgam in verd. Alkohol. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Acetonphenylhydrazon über Nickel bei 220—230° (MAILHE, *C. r.* **172**, 1109; *Bl.* [4] **29**, 420). Aus Isopropylmagnesiumchlorid oder, weniger gut, aus Isopropylmagnesiumbromid oder -jodid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, YAGER, *Am. Soc.* **51**, 567). — E: —101,2 ± 0,5° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 69; *C.* **1921** III, 288). Kp: 33,0 ± 0,25° (TI.). Zum Dipolmoment vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. Lösungsvermögen für verschiedene Metallsalze bei Zimmertemperatur: ELSEY, *Am. Soc.* **42**, 2082.

$C_3H_9N + HCl$. F: 148—150° (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1689). — $(C_3H_7\cdot NH_3)_2SnCl_6$. Monokline Prismen (aus Salzsäure) (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 173). — $(C_3H_7\cdot NH_3)SbCl_6$. Tetragonale Prismen (aus Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol und in Salzsäure (GU., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 162). Wird durch Wasser leicht zersetzt. — $(C_3H_7\cdot NH_3)_3BiCl_6$. Rhombische Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Salzsäure (GU., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 148). Zersetzt sich an der Luft oder bei der Einw. von Wasser. — $(C_3H_7\cdot NH_3)_4RuCl_7$. Braunrote Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, löslich in wäßriger und alkoholischer Salzsäure (GU., *B.* **56**, 1010). Löst sich in Wasser unter Zersetzung. Reagiert mit Chlor in Salzsäure unter Bildung des schwerlöslichen Hexachlorosalzes (E I **4**, 369). — $(C_3H_7\cdot NH_3)_4RuBr_7$. Tiefdunkle Blättchen. Verhält sich analog der Chloroverbindung (GU., *B.* **56**, 1011). — $(C_3H_7\cdot NH_3)_2RuBr_5$. Schwarze Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (GU., KRAUSS, *B.* **54**, 2837). Die Lösungen zersetzen sich schnell, insbesondere beim Erwärmen. — $(C_3H_7\cdot NH_3)_3RhCl_6$. Granatrote monokline Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (GU., *Z. anorg. Ch.* **129**, 76). — $(C_3H_7\cdot NH_3)_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 214° (TAIPALE, Ж. **54**, 670; *C.* **1924** I, 903). — $(C_3H_7\cdot NH_3)_2PtBr_6$. Ist unterhalb 18,5° monoklin, oberhalb 18,5° rhombisch bipyramidal (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 249). D: 2,964. — Oxalat $C_3H_9N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 160—160,5° (T.). — Das Pikrat schmilzt bei 156°, als feines Pulver bei 138—150° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 461).

Methylisopropylamin $C_4H_{11}N = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CH_3$ (H 153). *B.* Beim Behandeln von Benzolsulfonsäure-isopropylamid mit überschüssigem Methyljodid in alkoholisch-wäßriger Alkalilauge und Erhitzen des entstandenen Benzolsulfonsäure-methylisopropylamids mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1428). — Kp: 50°. D_4^{0}: 0,7026. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystallmasse. F: 77°. — $2C_4H_{11}N + H_2PtCl_6$. F: 185° bis 189°. — Das Pikrat schmilzt bei 135°.

Dimethylisopropylamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion eines Gemischs von Aceton und Dimethylamin in Wasser mit Wasserstoff und kolloidalem Platin unter 3 Atm. Überdruck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 762). — Kp: 67—67,5°. — $C_5H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 205—206°.

Trimethylisopropylammoniumhydroxyd $C_6H_{17}ON = (CH_3)_2CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 153; E I 369). Das Pikrat schmilzt bei 305° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 487).

Diisopropylamin $C_6H_{15}N = [(CH_3)_2CH]_2NH$ (H 154; E I 369). *B.* Durch Hydrieren von Aceton in verd. Ammoniak bei Gegenwart von kolloidem Platin unter 3 Atm. Überdruck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1457). Neben überwiegenden Mengen Isopropylamin bei der Reduktion von Aceton in 7—8%igem alkoholischem Ammoniak mit Nickel und Wasserstoff unter Atmosphärendruck bei 15—20° (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226). Neben anderen Produkten in geringer Menge durch Reduktion von Dimethylketazin mit 2 Mol Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz mit oder ohne Lösungsmittel (TAIPALE, Ж. **54**, 654; *B.* **56**, 957). Neben wenig Isopropylamin bei der Hydrierung von Dimethylketazin über Nickel bei 150° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1265; *Bl.* [4] **27**, 544). Neben überwiegenden Mengen Isopropylamin bei der Reduktion von Dimethylketazin (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1160; Ж. **57**, 240) oder von Acetonphenylhydrazon (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1036; Ж. **57**, 225) mit Aluminiumamalgam in verd. Alkohol. Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Acetonphenylhydrazon über Nickel bei 220—230° (MAILHE, *C. r.* **172**, 1109; *Bl.* [4] **29**, 420). — E: —61,0° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). Kp: 84° (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1457; MAILHE, *C. r.* **170**, 1265; *Bl.* [4] **27**, 544; **29**, 420). — $C_6H_{15}N + HCl$. Schuppen (aus Aceton). F: 216,5—217° (TAIPALE, Ж. **54**, 671; *C.* **1924** I, 903), 212—214° (SK., K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton (T.). — $C_6H_{15}N + HAuCl_4$. Goldgelbe Würfel (aus Wasser). F: 164—165° (dunkelrote Schmelze) (T.). — Oxalat $C_6H_{15}N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 168—169° (T.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Pikrat. F: 140° (SK., K.), 145—146° (T.).

N-Methyl-N-isopropyl-acetamid, Acetyl-methylisopropylamin $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{13}: 69—70° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1428).

Malonsäure-amid-isopropylamid, N-Isopropyl-malonamid $C_6H_{12}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 48-stdg. Einw. von überschüssigem Ammoniak auf nicht näher beschriebenes Malonsäure-äthylester-isopropylamid (WEST, *Soc.* **127**, 750). — Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 129°.

Malonsäure-äthylamid-isopropylamid, N-Äthyl-N'-isopropyl-malonamid $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von nicht näher beschriebenem Malonsäure-äthylester-isopropylamid mit Äthylamin (WEST, *Soc.* **127**, 750). — Nadeln (aus Petroleum). F: 98°.

Malonsäure-bis-isopropylamid, N.N'-Diisopropyl-malonamid $C_9H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Malonester mit Isopropylamin im Rohr auf 120°, später auf 160° (WEST, *Soc.* **127**, 750). — Nadeln (aus Benzin). F: 114°.

Brommalonsäure-amid-isopropylamid, N-Isopropyl-C-brom-malonamid $C_6H_{11}O_2N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf Malonsäure-amid-isopropylamid in heißem Eisessig (WEST, *Soc.* **127**, 752). — Nadeln (aus Äthylacetat, Benzol oder verd. Essigsäure). F: 192°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Jodwasserstoffsäure in 4% Wasser und 2% Essigsäure enthaltendem Methanol bei 25° und 30,2°: W.

Brommalonsäure-äthylamid-isopropylamid, N-Äthyl-N'-isopropyl-C-brom-malonamid $C_8H_{15}O_2N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf Malonsäure-äthylamid-isopropylamid in heißem Eisessig (WEST, *Soc.* **127**, 752). — Nadeln (aus Äthylacetat, Benzol oder verd. Essigsäure). F: 172°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Jodwasserstoffsäure in 4% Wasser und 2% Essigsäure enthaltendem Methanol bei 25°: W.

Brommalonsäure-bis-isopropylamid, N.N'-Diisopropyl-C-brom-malonamid $C_9H_{17}O_2N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol

Brom auf Malonsäure-bis-isopropylamid in heißem Eisessig (West, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Jodwasserstoffsäure in 4% Wasser und 2% Essigsäure enthaltendem Methanol bei 25° und 30,2°: W.

N.N'-Diisopropyl-harnstoff $C_7H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$ (H 155). *B.* Neben Spuren von N-Isopropyl-N'-isobutyryl-harnstoff bei der Einw. von 1 Mol 10%iger Natronlauge auf N-Chlor-isobutyramid ohne Kühlung (Roberts, *Soc.* **123**, 2782). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes des Isobutyrhydroxamsäurebenzoats (Jones, Scott, *Am. Soc.* **44**, 421). — Krystalle (aus verd. Alkohol).

N-Isopropyl-N'-isobutyryl-harnstoff $C_8H_{16}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ (H 155; E I 369). *B.* Beim längeren vorsichtigen Behandeln von N-Chlor-isobutyramid mit 1 Mol starker Natronlauge unter Kühlung (Roberts, *Soc.* **123**, 2781).

N'-Nitro-N-isopropyl-guanidin $C_4H_{10}O_2N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NO_2$. *B.* Aus Nitroguanidin und einer 10%igen wäßrigen Lösung von Isopropylamin bei 60—70° (Davis, Luce, *Am. Soc.* **49**, 2304). — Würfel. F: 154,8—155,6°. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und kaltem Wasser. — Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickoxyden. Zersetzt sich langsam in siedendem Wasser.

Isopropylisocyanat C_4H_7ON = $(CH_3)_2CH\cdot N:CO$ (H 155; E I 370). *B.* Beim Erhitzen des Natrium-, Kalium- oder Silbersalzes des Isobutyrhydroxamsäure-acetats oder -benzoats (Jones, Scott, *Am. Soc.* **44**, 409, 421).

N-Chlor-N.N'-diisopropyl-harnstoff $C_7H_{15}ON_2Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot NCl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von N.N'-Diisopropyl-harnstoff in verd. Essigsäure (Roberts, *Soc.* **123**, 2782). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 74°.

N'-Chlor-N-isopropyl-N'-isobutyryl-harnstoff oder **N-Chlor-N-isopropyl-N'-isobutyryl-harnstoff** $C_8H_{15}O_2N_2Cl$ = $(CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot NCl\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2CH\cdot NCl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von N-Isopropyl-N'-isobutyryl-harnstoff in 10%iger Natronlauge oder in verd. Essigsäure (Roberts, *Soc.* **123**, 2781). — F: 97,5°.

N.N'-Dichlor-N.N'-diisopropyl-harnstoff $C_7H_{14}ON_2Cl_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot NCl\cdot CO\cdot NCl\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Chlorieren von N.N'-Diisopropyl-harnstoff in 10%iger Natronlauge (Roberts, *Soc.* **123**, 2782). — Gelbliches, zähflüssiges Öl von scharfem Geruch.

1-Chlor-2-amino-propan, β-Chlor-isopropylamin C_3H_8NCl = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2Cl$ (E I 370). *B.* Durch wiederholtes Eindampfen des durch längere Einw. von verd. Natronlauge auf 2-Chlor-1-amino-propan entstandenen Propylenimins mit konz. Salzsäure (Smith, Platon, *B.* **55**, 3153). Bei der Behandlung von 1-Chlor-2-dichloramino-propan mit Chlorwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff (Coleman, Mullins, Pickering, *Am. Soc.* **50**, 2739). — Liefert beim Diazotieren in schwach saurer Lösung ein ungetrenntes Gemisch von 90% 1-Chlor-propanol-(2) und 10% 2-Chlor-propanol-(1) (Sm., Pl.). — Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch (Sm., Pl.).

1-Chlor-2-dichloramino-propan, N.N.β-Trichlor-isopropylamin, [β-Chlor-isopropyl]-dichloramin $C_3H_6NCl_3$ = $CH_3\cdot CH(NCl_2)\cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftrichlorid auf Propylen in Tetrachlorkohlenstoff bei —10° (Coleman, Mullins, Pickering, *Am. Soc.* **50**, 2739). — Geht bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff in 1-Chlor-2-amino-propan-hydrochlorid über.

1.1-Dinitro-2-amino-propan, β.β-Dinitro-isopropylamin $C_3H_7O_4N_3$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NO_2)_2$ (H 156).

H 156, Z. 28 und 29 v. o. statt „Dinitromethankalium" lies „Dinitromethan".

[Trewendt]

4. Amine $C_4H_{11}N$.

1. ***1-Amino-butan, n-Butylamin, Butylamin*** $C_4H_{11}N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 156; E I 370). *B.* Neben Dibutylamin, Tributylamin und anderen Produkten beim Leiten von Butylalkohol-Dampf und Ammoniak über Thoriumoxyd oder Silicagel bei 370° bis 470° (Brown, Reid, *J. phys. Chem.* **28**, 1070, 1074). Über Bildung beim Leiten von Butylalkohol-Dampf und Ammoniak über Titandioxyd bei 370° vgl. Bischoff, Adkins, *Am. Soc.* **47**, 811. Als Hauptprodukt neben Dibutylamin beim Schütteln einer 1 Mol Ammoniak enthaltenden Lösung von Butyraldehyd in Alkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (Mignonac, *C. r.* **172**, 226) oder neben geringen Mengen Dibutylamin und Tributylamin beim Leiten von Butyraldehyd-Dampf mit Wasserstoff und Ammoniak bei 110—120° über Nickel (I. G. Farbenind., D.R.P. 489551; *Frdl.* **16**, 707). Durch Behandeln von N-Butylacetamid mit konz. Salzsäure (Erickson, *B.* **59**, 2668; Nicholas, E., *Am. Soc.* **48**, 2175).

Aus Butylmagnesiumhalogenid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194).

Verbrennungswärme von flüssigem Butylamin bei konstantem Volumen: 709,3 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143** [1906], 747; *A. ch.* [8] **10** [1907], 405). Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **49**, 1841; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 688. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Butylamin: KATZ, *Z. Phys.* **45**, 104; *C.* **1928** I, 154. Über das Dipolmoment von flüssigem Butylamin vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. — Butylamin ist mit Glycerin mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1490). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224; zwischen Wasser und Äther bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 625. Thermische Analyse des binären Systems mit Wasserstoffperoxyd: MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 678. Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167. Adsorption aus wäßr. Lösungen verschiedener Alkalität durch Holzkohle: PHELPS, PETERS, *Pr. roy. Soc.* [A] **124**, 562; *C.* **1929** II, 2546.

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1067. Insecticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 694. Toxische Wirkung auf junge Bohnenpflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **51** I, 202. — Erzeugung von Vulkanisationsbeschleunigern durch Kondensation von Butylamin mit aliphatischen Aldehyden: GRASSELLI Chemical Co., D.R.P. 478948; *Frdl.* **16**, 193. — Mikrochemischer Nachweis als Dinitro-α-naphtholat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 188.

Salze und additionelle Verbindungen des Butylamins. $C_4H_{11}N + 2H_2O_2$. Öl. Schwer löslich in wasserfreiem Äther (MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 681). — $C_4H_{11}N + HCl$. Röntgenographische Untersuchung: HENDRICKS, *Z. Kr.* **68**, 190. D: 0,982. — $C_4H_{11}N + HBr$. Röntgenographische Untersuchung: HE. D: 1,330. — $C_4H_{11}N + HI$. Röntgenographische Untersuchung: HE. D: 1,70. — $2C_4H_{11}N + BeCl_2$. Krystalle (aus Äther). Löslich in Chloroform und heißem Benzol; schwer löslich in Äther und Petroläther (FRICKE, RÖBKE, *Z. anorg. Ch.* **170**, 26). Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_4H_{11}N + H_2SnCl_6$. Vgl. dazu GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 174. — $2C_4H_{11}N + H_2SnBr_6$. Monoklin prismatische Krystalle (aus Wasser) (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 250). $D^{16,5}$: 2,541. — $(C_4H_9\cdot NH_3)SbCl_6$. Tetragonale Prismen (aus Salzsäure) (GU., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 156, 163). Leicht löslich in Alkohol und in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_4H_9\cdot NH_3)_3Bi_2Cl_9$. Krystalle (aus Salzsäure). Leicht löslich in Salzsäure (GU., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **126**, 139, 146). Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_4H_9\cdot NH_3)_2BiCl_5$. Blättchen. F: 225° (REMY, PELLENS, *B.* **61**, 868). — $(C_4H_9\cdot NH_3)_6BiCl_9$. Krystalle. F: 180° (R., P.). — $2C_4H_{11}N + H_2SeBr_6$. Monoklin-prismatische Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 250). D: 2,297. — $2C_4H_{11}N + H_2TeBr_6$. Monoklin prismatisch (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 251). D^{15}: 2,413. — $(C_4H_9\cdot NH_3)FeCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln. F: 60,5° (REMY, *B.* **58**, 1571; R., ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 147). — $(C_4H_9\cdot NH_3)_4FeCl_7$. Sehr hygroskopische, gelbrote Krystalle. F: ca. 82° (R., R., *J. pr.* [2] **114**, 148). — $2C_4H_{11}N + Ni(CN)_2$. Geht beim Aufbewahren, Erwärmen oder durch Einw. von Wasser in die folgende Verbindung über (HERTEL, *Z. anorg. Ch.* **178**, 211). — $C_4H_{11}N + Ni(CN)_2$. Dampfdruck zwischen 20° und 60°: H., *Z. anorg. Ch.* **178**, 205, 211. — $[RuCl_2(C_4H_9\cdot NH_3\cdot Cl)_4]Cl$. Braunrote Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in Alkohol (GUTBIER, *B.* **56**, 1010). Wird durch Wasser zersetzt. — $[RuBr_2(C_4H_9\cdot NH_3\cdot Br)_4]Br$. Dunkle Blättchen (aus Bromwasserstoffsäure). Schwer löslich in Alkohol (GU., *B.* **56**, 1011). Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_4H_9\cdot NH_3)_2RuBr_5$. Schwarze Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Wird durch Wasser zersetzt (GU., KRAUSS, *B.* **54**, 2835, 2837). — $(C_4H_9\cdot NH_3)_3RhCl_6$. Rote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GU., *Z. anorg. Ch.* **129**, 77). — Salz der Diglykolsäure $C_4H_{11}N + C_4H_6O_5$. Prismen. F: 153° (SIDO, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 124; *C.* **1921** III, 33). Gibt bei der Vakuumdestillation Diglykolsäure-butylimid (Syst. Nr. 4298). — Salz der Antimonylweinsäure $C_4H_{11}N + SbC_4H_5O_7 + 2H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). F: 40° (korr.) (FARGHER, GRAY, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **18**, 349, 358; *C.* **1922** I, 653). Schmilzt wasserfrei bei 155° (korr.). 100 cm³ Wasser lösen bei 18° 238 g krystallwasserhaltiges Salz. Giftigkeit für Mäuse: F., G. — Pikrat $C_4H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 151° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 462), 150,3° (Zers.) (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 500).

Funktionelle Derivate des Butylamins.

Methylbutylamin $C_5H_{13}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CH_3$ (H 157). E: —75,0°; Kp_{760}: 91° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266).

Dimethylbutylamin $C_6H_{15}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2$ (E I 371). *B.* Zur Bildung aus Trimethylbutylammoniumhydroxyd beim Erhitzen vgl. HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1016; v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 131.

Trimethylbutylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (E 371). *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylamin und Butylbromid in Benzol (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 542). — Zur thermischen Zersetzung vgl. HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1004, 1015; I., VASS, *Soc.* **1928**, 3126. Einfluß des Erhitzens in Glycerin und Einfluß von Kohlendioxyd oder Kalilauge auf den Verlauf der thermischen Zersetzung: v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 131, 135. — Physiologische Wirkung der Halogenide: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1068. — Bromid $C_7H_{18}N \cdot Br$. F: 182° (v. BR., SCH.). Ist hygroskopisch (v. BR., MURJAHN, *B.* **59**, 1206). — Jodid $C_7H_{18}N \cdot I$. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag^+/AgNO_3/C_7H_{18}N + C_7H_{18}N \cdot I/Pt^-$: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281, 3233. — Pikrat $C_7H_{18}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 96° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 487).

Diäthylbutylamin $C_8H_{19}N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin und Butylbromid in Benzol im Rohr bei 100° (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2697). Aus Triäthylbutylammoniumbromid beim Behandeln mit Lithiumäthyl in Ligroin bei 70° oder mit Lithiumisoamyl in Ligroin bei —70° (H., M., *Am. Soc.* **48**, 2691, 2694). — Kp: 136—137°. D_0^0: 0,7614. — $C_8H_{19}N + HBr$.

Triäthylbutylammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ (E I 371). *B.* Zur Bildung aus Triäthylamin und Butylhalogenid vgl. HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2096. Das Bromid entsteht aus Diäthylbutylamin und Äthylbromid in Alkohol im Rohr bei 90—100° (H., M.). — Das Bromid liefert bei Einw. von Lithiumäthyl in Ligroin bei 70° Diäthylbutylamin; bei —70° entsteht außerdem Triäthylamin (H., M., *Am. Soc.* **48**, 2691, 2694). Bei der Reaktion des Bromids mit Lithiumisoamyl in Ligroin bei —70° entstehen Diäthylbutylamin und andere Produkte (H., M., *Am. Soc.* **48**, 2691, 2695). — Physiologisches Verhalten der Halogenide: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1068. — Bromid $C_{10}H_{24}N \cdot Br$. Krystalle (aus Essigester). F: 212—215° (Zers.) (H., M.). — Jodid $C_{10}H_{24}N \cdot I$. Krystalle (aus Essigester). F: 205° (Zers.) (H., M.). Elektromotorische Kraft der Kette $Ag^+/AgNO_3/C_{10}H_{24}N + C_{10}H_{24}N \cdot I/Pt^-$: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281, 3233.

Propylbutylamin $C_7H_{17}N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzolsulfonsäure-propyl-butyl-amid beim Verseifen mit konz. Salzsäure im Rohr bei 160° (v. BRAUN, WEISMANTEL, *B.* **55**, 3169). — Kp: 134—135°. Schwer löslich in Wasser. — $C_7H_{17}N + HCl$. F: 255°.

Tripropylbutylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot OH$ (E 371). — Jodid $C_{13}H_{30}N \cdot I$. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag^+/AgNO_3/C_{13}H_{30}N + C_{13}H_{30}N \cdot I/Pt^-$: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281, 3233. Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 368; *C.* **1927** I, 484.

Dibutylamin $C_8H_{19}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2NH$ (H 157; E I 371). *B.* Neben Butylamin, Tributylamin und anderen Produkten beim Leiten von Butylalkohol-Dampf und Ammoniak über Thoriumoxyd oder Silicagel bei 370—470° (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1070, 1074). Neben Butylamin beim Schütteln einer 1 Mol Ammoniak enthaltenden Lösung von Butyraldehyd in Alkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226). Als Hauptprodukt neben Tributylamin bei der Hydrierung von Butyronitril in Wasser in Gegenwart von kolloidem Platin unter Druck (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 759). Bei der Verseifung von Dibutylcyanamid (S. 635) mit siedender verdünnter Schwefelsäure (VLIET, *Am. Soc.* **46**, 1307). — Absorptionsspektrum im Ultrarot zwischen 2,75 und 3,75 μ: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12**, 77; *C.* **1926** I, 3122; zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **49**, 1842; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 688. — Reaktion mit flüssigem Schwefelwasserstoff: BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1069. — $C_8H_{19}N + HCl$. F: 283—284° (SK., K.). — Pikrat $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 60—61° (SK., K.).

H 157, Z. 29 v. o. statt „Di-" lies: „Mono-".

Diäthyldibutylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}ON = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2N(C_2H_5)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{28}N \cdot I$. *B.* Aus Dibutylamin und Äthyljodid (FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2279). Elektromotorische Kraft der Kette $Ag^+/AgNO_3/C_{12}H_{28}N + C_{12}H_{28}N \cdot I/Pt^-$: F., N., *Am. Soc.* **48**, 2281, 3233. Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 368; *C.* **1927** I, 484.

Tributylamin $C_{12}H_{27}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_3N$ (H 157; E I 371). *B.* Neben Butylamin, Dibutylamin und anderen Produkten beim Leiten von Butylalkohol-Dampf und Ammoniak über Thoriumoxyd oder Silicagel bei 370—470° (BROWN, REID, *J. phys. Chem.* **28**, 1070, 1074). Neben Dibutylamin bei der Hydrierung von Butyronitril in Wasser in Gegenwart von kolloidem Platin unter Wasserstoffüberdruck (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 759). Aus Tetrabutylammoniumjodid bei Einw. von Lithium-n-heptyl in Petroläther bei Zimmertemperatur

(HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2695). — Absorptionsspektrum im Ultrarot zwischen 2,75 und 3,75 μ: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12**, 77; *C.* **1926** I, 3122; zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **49**, 1843; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 688. Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Tributylamin: KATZ, SELMAN, *Z. Phys.* **46**, 394; *C.* **1928** I, 1743. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1070. — Pikrat $C_{12}H_{27}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 100,5° (BERG, *A. ch.* [7] **3** [1894], 299), 104—105° (SK., K.).

Methyltributylammoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}ON = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_3N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{30}N\cdot I$. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag^+/AgNO_3/C_{13}H_{30}N + C_{13}H_{30}N\cdot I/Pt^-$: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281, 3233. Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 368; *C.* **1927** I, 484.

Äthyltributylammoniumhydroxyd $C_{14}H_{33}ON = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_3N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{32}N\cdot I$. Elektromotorische Kraft der Kette $Ag^+/AgNO_3/C_{14}H_{32}N + C_{14}H_{32}N\cdot I/Pt^-$: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281, 3233. Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 368; *C.* **1927** I, 484.

Tetrabutylammoniumhydroxyd $C_{16}H_{37}ON = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_4N\cdot OH$ (H 157). *B.* Das Bromid entsteht aus Tributylamin und Butylbromid in Alkohol im Rohr bei 100° (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2697). — Das Jodid liefert mit Lithium-n-heptyl in Petroläther bei Zimmertemperatur Tributylamin (H., M., *Am. Soc.* **48**, 2695). — Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 368; *C.* **1927** I, 484. — Bromid. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester (H., M.). — Jodid $C_{16}H_{36}N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 144—145° (H., M.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (H., M., *Am. Soc.* **48**, 2693, 2697). Elektromotorische Kraft der Kette $Ag^+/AgNO_3/C_{16}H_{36}N + C_{16}H_{36}N\cdot I/Pt^-$: FORBES, NORTON, *Am. Soc.* **48**, 2281, 3233.

N-Butyl-acetamid, Acetylbutylamin $C_6H_{13}ON = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Acetamid mit Butylbromid im Rohr auf 220° (ERICKSON, *B.* **59**, 2668; NICHOLAS, E., *Am. Soc.* **48**, 2175). — Kp: 229° (E.; N., E.).

Malonsäure-bis-butylamid, N.N'-Dibutyl-malonamid $C_{11}H_{22}O_2N_2 = (CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester und Butylamin im Rohr bei 120—130° (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 368). — Tafeln. F: 132,5°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser und Petroläther.

Brommalonsäure-bis-butylamid, N.N'-Dibutyl-C-brom-malonamid $C_{11}H_{21}O_2N_2Br = (CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CO)_2CHBr$. *B.* Aus Malonsäure-bis-butylamid und 1 Mol Brom in warmem Chloroform (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 368). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Wird beim Erwärmen mit Kaliumjodid in Eisessig unter Abscheidung von Jod in Malonsäure-bis-butylamid übergeführt (B., W., WH., *Soc.* **119**, 360).

α-Thiomalonsäure-α-butylamid $C_7H_{13}O_2NS = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CS\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von kalter Natronlauge auf Butylaminothioformyl-malonsäure-diäthylester (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — $NaC_7H_{12}O_2NS$. Sehr hygroskopische Tafeln von bitterem Geschmack. Zersetzt sich bei 156—157°. Löslich in Aceton, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem Wasser. Reagiert in Wasser gegen Phenolphthalein alkalisch. Ist gegen verd. Salzsäure beständig.

Butylaminothioformyl-malonsäure-dimethylester $C_{10}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester und Butylsenföl in siedendem Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — Nadeln von bitterem Geschmack (aus verd. Alkohol). F: 62—63°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, löslich in wäßr. Alkalien. — Natriumverbindung. Löslich in Wasser.

Butylaminothioformyl-malonsäure-diäthylester $C_{12}H_{21}O_4NS = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CS\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Natriummalonsäure-diäthylester und Butylsenföl in siedendem Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — Öl von bitterem Geschmack. Krystallisiert in einer Kältemischung. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, löslich in wäßr. Alkalien. — Bei der Einw. von kalter Natronlauge entsteht α-Thiomalonsäure-α-butylamid. Zersetzt sich vollständig beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalien. — Natriumverbindung. Löslich in Wasser.

Butylharnstoff $C_5H_{12}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 371). *B.* Aus Butylamin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1797). — Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 96°. — Wird durch die Urease des Magens und der Sojabohne gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230).

N.N'-Dibutyl-harnstoff $C_9H_{20}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Harnstoff mit Butylamin oder Butylamin-hydrochlorid in Wasser (DAVIS,

BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1819; vgl. D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69). — Schuppen (aus Benzol). F: 70,5—71,0°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 160—170° N.N'-Diphenyl-harnstoff und N'-Butyl-N-phenyl-harnstoff (?).

1-Butyl-biuret $C_6H_{13}O_2N_3$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Butylamin mit 1-Nitro-biuret in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Tafeln (aus Wasser). F: 129,1—129,5°.

N'-Nitro-N-butyl-guanidin $C_5H_{12}O_2N_4$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Nitroguanidin und Butylamin in Wasser bei 60—70° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304; vgl. D., ABRAMS, *Pr. am. Acad. Arts Sci.* **61**, 450; *C.* **1927** I, 2295). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 84—85°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Äther. — Zersetzt sich langsam in siedendem Wasser. Gibt in konz. Schwefelsäure mit Diphenylamin eine blaue Färbung.

N.N-Dibutyl-harnstoff $C_9H_{20}ON_2$ = $(CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2N \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 372). *B.* Aus Dibutylamin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1798, 1799). — Schmilzt unterhalb Zimmertemperatur (vgl. dagegen E I 372). Ist im Hochvakuum (Badtemperatur 100—105°) destillierbar. — Pikrat $C_9H_{20}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 82—83°.

1.1-Dibutyl-biuret $C_{10}H_{21}O_2N_3$ = $(CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibutylamin mit 1-Nitro-biuret in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1804). — Tafeln (aus Wasser). F: 144,8—145°.

Dibutylcarbamidsäure-nitril, Dibutylcyanamid $C_9H_{18}N_2$ = $(CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2N \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Natriumcyanamid mit Butylbromid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (VLIET, *Am. Soc.* **46**, 1306). — Flüssigkeit. Kp_{190}: 187—191°; Kp_{35}: 147—151°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Butylisothiocyanat, Butylsenföl C_5H_9NS = $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot N:CS$ (H 158; E I 372). *B.* Aus Butylamin in Wasser und Thiophosgen in Chloroform (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 423). — Kp: 166° (korr.).

Methandisulfonsäure-bis-butylamid, N.N'-Dibutyl-methionamid $C_9H_{22}O_4N_2S_2$ = $(CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methionsäurediphenylester mit Butylamin in Benzol-Lösung im Rohr auf 190° (BACKER, *R.* **47**, 946). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 181—181,5°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und Äther. — Gibt beim Behandeln mit absol. Salpetersäure bei 0° Methandisulfonsäure-bis-butylnitramid.

Methansulfonsäure-dibutylamid, Methansulfonyl-dibutylamin $C_9H_{21}O_2NS$ = $(CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2N \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methansulfonsäurechlorid und Dibutylamin in Benzol (MARVEL, HELFRICK, BELSLEY, *Am. Soc.* **51**, 1273). — Öl. Wird beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure hydrolysiert.

Methandisulfonsäure-bis-butylnitramid, N.N'-Dinitro-N.N'-dibutyl-methionamid $C_9H_{20}O_8N_4S_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(NO_2) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methandisulfonsäure-bis-butylamid und absol. Salpetersäure bei 0° (BACKER, *R.* **47**, 946). — Krystalle. F: 41—41,5°. Löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Substitutionsprodukte des Butylamins.

2-Chlor-1-amino-butan, β-Chlor-butylamin $C_4H_{10}NCl$ = $C_2H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 159). Flüssigkeit. Kp_{40}: 50° (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 615). — Unbeständig. Zersetzt sich heftig beim Erhitzen auf 130°. — Pikrat $C_4H_{10}NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 124° (DE M., Z., *Helv.* **12**, 612).

Bis-[β-chlor-butyl]-amin, β.β'-Dichlor-dibutylamin $C_8H_{17}NCl_2$ = $(C_2H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2)_2NH$ (H 159). Aminartig riechende Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 91° (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 615). Unbeständig. — Hydrochlorid. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (DE M., Z., *Helv.* **12**, 612).

2-Brom-1-amino-butan, β-Brom-butylamin $C_4H_{10}NBr$ = $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 159). Wird beim Behandeln des Hydrobromids mit Natronlauge als braunes, aminartig riechendes, äußerst zersetzliches Öl erhalten (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 614).

[β-Brom-äthyl]-[β-brom-butyl]-amin $C_6H_{13}NBr_2$ = $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von [β-Oxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin (S. 742) oder [β-Äthoxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin (S. 742) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im Rohr auf 160° (DE MONTMOLLIN, ACHERMANN, *Helv.* **12**, 879). Beim Erhitzen von N-[β-(β-Naphthoxy)-äthyl]-N-[β-äthoxy-butyl]-p-toluolsulfamid (Syst. Nr. 1521) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr (DE M., MATILE, *Helv.* **12**, 873). — Braunes, aminartig riechendes, unbeständiges Öl. — $C_6H_{13}NBr_2 + HBr$. Pulver (aus absol. Alkohol + Äther). F: oberhalb 300° (DE M., A.). — Pikrat $C_6H_{13}NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 139° (DE M., MA.). — Pikrolonat $C_6H_{13}NBr_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 148—150° (DE M., A.).

Bis-[β-brom-äthyl]-[β-brom-butyl]-amin $C_8H_{16}NBr_3 = C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2Br)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[β-oxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin (S. 742) oder Bis-[β-äthoxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin (S. 742) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im Rohr auf 160° (DE MONTMOLLIN, ACHERMANN, *Helv.* **12**, 880). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter 11 mm Druck bei 160°. — $C_8H_{16}NBr_3$ + HBr. Pulver (aus absol. Alkohol + Äther). F: oberhalb 300°. — Pikrat $C_8H_{16}NBr_3 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei ca. 260°.

Bis-[β-brom-butyl]-amin, β.β'-Dibrom-dibutylamin $C_8H_{17}NBr_2 = (C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[β-äthoxy-butyl]-amin (S. 742) mit höchst konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 611; vgl. BOOKMAN, *B.* **28** [1895], 3118). — $C_8H_{17}NBr_2$ + HBr. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

3-Brom-1-amino-butan, γ-Brom-butylamin $C_4H_{10}NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Propyloxy-butylamin (S. 743) mit höchst konz. Bromwasserstoffsäure auf 150° (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 613). — Nicht rein erhalten. Flüssigkeit. Kp_{18}: 57° (geringe Zersetzung). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Hydrobromid. Sehr hygroskopische Krystalle. — Pikrat $C_4H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$. F: 152°.

4-Brom-1-diäthylamino-butan, Diäthyl-[δ-brom-butyl]-amin $C_8H_{18}NBr = CH_2Br \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthyl-[δ-phenoxy-butyl]-amin mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (MARVEL, ZARTMAN, BLUTHARDT, *Am. Soc.* **49**, 2302). — Kp_6: 68—70°. D_4^{25}: 1,0187. n_D^{25}: 1,4415. — Geht beim Aufbewahren in N.N-Diäthyl-pyrrolidiniumbromid (?) (Syst. Nr. 3037) über. — $C_8H_{18}NBr$ + HBr. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Butylalkohol + Äther). Schmilzt bei 62—68°.

Bis-[δ-brom-butyl]-amin, δ.δ'-Dibrom-dibutylamin $C_8H_{17}NBr_2 = (CH_2Br \cdot [CH_2]_3)_2NH$. *B.* Aus Bis-[δ-phenoxy-butyl]-amin durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1994). — Sehr unbeständig. Das Hydrobromid liefert beim Behandeln mit 2 Mol Natronlauge N.N-Tetramethylen-pyrrolidiniumbromid. — $C_8H_{17}NBr_2$ + HBr. Blättchen (aus Aceton + Essigester). F: 200°.

4-Jod-1-amino-butan, δ-Jod-butylamin $C_4H_{10}NI = CH_2I \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$ (H 159). Beim Erwärmen des Hydrojodids mit alkoh. Dimethylamin-Lösung auf dem Wasserbad erhält man N.N-Dimethyl-pyrrolidiniumjodid (KEIL, *H.* **171**, 250).

2. ***2-Amino-butan, sek.-Butylamin*** $C_4H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. Inaktive Form, dl-sek.-Butylamin (H 161; E I 372). *B.* Durch Hydrierung von Methyläthylketon in wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Nickel bei 100—110° und 17 Atm. Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1689). Zur Bildung durch Reduktion von Methyläthylketoxim mit Natrium in Alkohol vgl. MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2276. Bei der Reduktion von 1-Chlor-2-amino-butan mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* **45**, 3087). Aus sek.-Butylmagnesiumhalogenid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (Co., YAGER, *Am. Soc.* **51**, 567). Neben geringeren Mengen Di-sek.-butyl-amin durch Reduktion von Methyläthylketon-phenylhydrazon mit amalgamiertem Aluminium in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1036; Ж. **57**, 225; **61**, 1309; *C.* **1930** I, 3299). — E: —104,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). — Reaktion mit flüssigem Schwefelwasserstoff: BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455. — $C_4H_{11}N$ + HCl. F: 144—145° (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1689).

Trimethyl-sek.-butyl-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Bei aufeinanderfolgender Einw. von Methyljodid und Silberoxyd auf sek.-Butylamin in feuchtem Äther (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1016). — Beim Kochen der wäßr. Lösung bilden sich vorwiegend Buten-(1) und Trimethylamin, außerdem wenig Methanol und andere Produkte (H., I., *Soc.* **1927**, 1004, 1016).

Äthyl-sek.-butyl-amin $C_6H_{15}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH(C_2H_5)$ (H 162). *B.* Durch Einw. von Wasserstoff auf Methyläthylketon und Äthylamin in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1458).

Di-sek.-butyl-amin $C_8H_{19}N = [C_2H_5 \cdot CH(CH_3)]_2NH$ (H 162). *B.* Neben Methyläthylcarbinol bei der Hydrierung von Methyläthylketon in wäßr. Ammoniak bei Gegenwart von kolloidem Platin bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1457). — $C_8H_{19}N$ + HCl. Nadeln. F: 215—216° (SK., K.). Ist nicht zerfließlich. — Saures Oxalat $C_8H_{19}N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus verd. Alkohol). Sublimiert bei 252—253° (MAZUREWITSCH, Ж. **61**, 1310). Ist in Wasser leichter löslich als in Alkohol.

sek.-Butyl-carbamidsäure-äthylester, sek.-Butyl-urethan $C_7H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 162). Kp_{14}: 87—88° (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2277).

1-Chlor-2-amino-butan $C_4H_{10}NCl = C_2H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftrichlorid auf überschüssiges Buten-(1) in Tetrachlorkohlenstoff bei —10° und

Behandeln der erhaltenen Lösung von nicht näher beschriebenem 1-Chlor-2-dichlor-amino-butan mit konz. Salzsäure (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* **45**, 3087). — Wird durch Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung zu 2-Amino-butan reduziert.

3-Chlor-2-amino-butan $C_4H_{10}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftrichlorid auf überschüssiges Buten-(2) in Tetrachlorkohlenstoff bei —10° und Behandeln der erhaltenen Lösung von nicht näher beschriebenem 3-Chlor-2-dichlor-amino-butan mit konz. Salzsäure (COLEMAN, HOWELLS, *Am. Soc.* **45**, 3086). — Gibt mit Benzoylchlorid und Natronlauge 3-Chlor-2-benzamino-butan.

3. ***1-Amino-2-methyl-propan, Isobutylamin*** $C_4H_{11}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 163; E I 373). *B.* Neben Diisobutylamin beim Überleiten von dampfförmigem Isobutylnitrit mit Wasserstoff über erhitztes Zinkoxyd oder Mangan(II)-oxyd (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 244). Beim Überleiten von Isobutyraldehyd oder Isobutyraldehydammoniak mit Wasserstoff und Ammoniak bei 130—140° über einen Nickelkatalysator (I. G. Farbenind., D.R.P. 489551; *Frdl.* **16**, 707). Neben anderen Produkten bei der Hydrierung von Isobutyraldazin in Gegenwart von Platinschwarz in Methanol, Alkohol, Äther oder Eisessig (TAIPALE, *B.* **56**, 957, 962; *Ж.* **56**, 91, 105). Neben Diisobutylamin beim Überleiten von dampfförmigem Isobutyraldazin mit Wasserstoff über Nickel bei 160° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1122; *Bl.* [4] **27**, 543). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Isobutyraldazin mit amalgamiertem Aluminium in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1158; *Ж.* **57**, 238). Neben anderen Produkten beim Überleiten des Dampfes von Isobutyraldehydphenylhydrazon mit Wasserstoff über Nickel bei 180—190° (MAILHE, *C. r.* **172**, 1109; *Bl.* [4] **29**, 419). Beim Erwärmen von Isovalerylchlorid mit Natriumazid in Benzol und folgendem Kochen der Isobutylisocyanat enthaltenden Lösung mit konz. Salzsäure (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 248).

E: —85,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). Kp_{760}: 68° (TI., MA.). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. Über das Dipolmoment von flüssigem Isobutylamin vgl. SMYTH, *Am. Soc.* **46**, 2161. Isobutylamin ist mit Glycerin mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1490). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 225. Beweglichkeit des Ions $C_4H_9\cdot NH_3^+$ in Wasser, Methanol, Alkohol und Aceton: WALDEN, ULICH, *Ph. Ch.* **114**, 314; U., *Fortsch. Ch., Phys.* **18**, 605; *Trans. Faraday Soc.* **23** [1927], 390; U., BIRR, *Z. ang. Ch.* **41**, 445. — Reaktion mit flüssigem Schwefelwasserstoff: BORGESON, WILKINSON, *Am. Soc.* **51**, 1455. Wärmetönungen bei der Addition von 1, 2 und 3 Mol Isobutylamin an Magnesium-jodid-äthylat $C_2H_5\cdot O\cdot MgI$ in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **37**, 178. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1070. Insecticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 693.

Salze und additionelle Verbindungen des Isobutylamins. $C_4H_{11}N + 2H_2O_2$. In Äther schwer lösliches Öl (MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 681). — $C_4H_{11}N + HCl$. Ist entgegen älteren Angaben nicht hygroskopisch (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 248). F: 178—179° (korr.) (GOODSON, *Biochem. J.* **15**, 127). D: 1,2 (WALDEN, ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 446). Schwer löslich in siedendem Aceton (TAIPALE, *B.* **56**, 962; *Ж.* **56**, 106). Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton bei 20°: WA., WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 410. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol und Alkohol bei 0°, 25° und 56°: WA., U., LAUN, *Ph. Ch.* **114**, 290; in Aceton bei 25°: WA., U., B.; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 271, 283. — $2C_4H_{11}N + H_2SnCl_6$. Monokline Krystalle (aus Salzsäure) (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 170, 174). — $2C_4H_{11}N + H_2SnBr_6$. Rhombisch bipyramidal (pseudohexagonal) (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 252). D: 2,271. — $(C_4H_9\cdot NH_3)SbCl_6$. Rhombische (?) Krystalle (aus Salzsäure) (GU., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 164). Leicht löslich in Alkohol und in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_4H_9\cdot NH_3)_3Bi_2Cl_9$. Blättchen. Leicht löslich in Salzsäure (GU., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 139, 146). Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_4H_{11}N + H_2SeBr_6$. Ditrigonal-skalenoedrisch (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (MAIER, *Z. Kr.* **56**, 243, 252). D: 2,242. — $2C_4H_{11}N + H_2TeBr_6$. Ditrigonal-skalenoedrisch (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (M., *Z. Kr.* **56**, 253). D: 2,293. — $[RuCl_2(C_4H_9\cdot NH_3\cdot Cl)_4]Cl$. Rotbraune Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in Alkohol (GU., *B.* **56**, 1010). Wird durch Wasser zersetzt. — $[RuBr_2(C_4H_9\cdot NH_3\cdot Br)_4]Br$. Fast schwarze Blättchen (aus Bromwasserstoffsäure). Schwer löslich in Alkohol (GU., *B.* **56**, 1011). Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_4H_9\cdot NH_3)_2RuBr_5$. Schwarze Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Wird durch Wasser zersetzt (GU., KRAUSS, *B.* **54**, 2835, 2837). — $(C_4H_9\cdot NH_3)_3RhCl_6$. Monokline, carmoisinrote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GU., *Z. anorg. Ch.* **129**, 77). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $4C_4H_{11}N + PtCl_2 + 2H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser nicht bei 100° (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **126**, 135) Schwer löslich. — $4C_4H_{11}N + 2HgCl_2 + PtCl_2$. Krystalle. Sehr schwer löslich (STR. *Z. anorg. Ch.* **126**, 136). — $2C_4H_{11}N + 2NH_3 + 3{,}5HgCl_2 + PtCl_2$. Krystalle (STR.

Z. anorg. Ch. **126**, 139). — $2C_4H_{11}N + 2NH_3 + 6HgCl_2 + PtCl_2$. Blätter (STR., Z. anorg. Ch. **126**, 139). — $2C_4H_{11}N + 2CH_3 \cdot NH_2 + 5HgCl_2 + PtCl_2$. Blätter (STR., Z. anorg. Ch. **126**, 139). — $2C_4H_{11}N + 2C_2H_5 \cdot NH_2 + 5HgCl_2 + PtCl_2$. Krystalle (STR., Z. anorg. Ch. **126**, 139). — $2C_4H_{11}N + H_2PtCl_6$. F: 242—243° (korr.) (Zers.) (GOODSON, Biochem. J. **15**, 127); verfärbt sich schon bei ca. 200° (GOODSON; NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, Helv. **12**, 249).

Salz der Diglykolsäure $C_4H_{11}N + C_4H_6O_5$. Nadeln. F: 142° (SIDO, Ber. dtsch. pharm. Ges. **31**, 124; C. **1921** III, 33). Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck Diglykolsäure-isobutylimid (Syst. Nr. 4298). — Pikrat $C_4H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 139—140° (feinstes Pulver), 156° (gröberes Korn) (RIES, Z. Kr. **55**, 463), 150,5° (Zers.) (WALDEN, ULICH, BUSCH, Ph. Ch. **123**, 445; WA., U., BIRR, Ph. Ch. **130**, 500).

Derivate des Isobutylamins.

Dimethylisobutylamin $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. B. Neben anderen Produkten bei der Destillation der konzentrierten wäßrigen Lösung von Trimethylisobutylammoniumhydroxyd (COLLIE, SCHRYVER, Soc. **57** [1890], 774; HANHART, INGOLD, Soc. **1927**, 1017). — Kp: 80—81° (H., I.). — Pikrat $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 124° (H., I.).

Trimethylisobutylammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 164; E I 373). Liefert bei der Destillation der konzentrierten wäßrigen Lösung Isobutylen, Methanol, Trimethylamin und Dimethylisobutylamin (HANHART, INGOLD, Soc. **1927**, 1004, 1017; vgl. COLLIE, SCHRYVER, Soc. **57** [1890], 774). — Bromid. Ist hygroskopisch. F: 187° bis 188° (v. BRAUN, MURJAHN, B. **59**, 1206). — Pikrat $C_7H_{18}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 177—178° (RIES, Z. Kr. **55**, 489), 173—174° (H., I.).

Diisobutylamin $C_8H_{19}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2NH$ (H 166; E I 374). B. Neben Isobutylamin beim Überleiten von dampfförmigem Isobutylnitrit mit Wasserstoff über erhitztes Zinkoxyd oder Mangan(II)-oxyd (SABATIER, FERNANDEZ, C. r. **185**, 244). Entsteht aus Isobutyraldazin beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 160°, neben Isobutylamin (MAILHE, C. r. **170**, 1122; Bl. [4] **27**, 543), bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz in Methanol, Alkohol, Äther oder Eisessig, neben anderen Produkten (TAIPALE, B. **56**, 957, 962; Ж. **56**, 91, 105), als Hauptprodukt bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, Bl. [4] **37**, 1158; Ж. **57**, 238).

E: —73,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, Bl. Soc. chim. Belg. **30**, 217; C. **1921** III, 1266). Kp_{760}: 138,5° (T., M.). D^{20}: 0,7443; Oberflächenspannung bei 20°: 22,05 dyn/cm (HARKINS, CLARK, ROBERTS, Am. Soc. **42**, 704). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, Soc. **1929**, 2128. Verbrennungswärme von flüssigem Diisobutylamin bei konstantem Volumen: 1346,1 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, J. Chim. phys. **22**, 397; vgl. LEMOULT, C. r. **143** [1906], 748; A. ch. [8] **10** [1907], 415). Über das Dipolmoment von flüssigem Diisobutylamin vgl. SMYTH, Am. Soc. **46**, 2161. — Verteilung von Diisobutylamin zwischen Glycerin und Aceton bei 25°: SMITH, J. phys. Chem. **25**, 729. Erstarrungspunkte von Gemischen mit Wasserstoffperoxyd: MATHESON, MAASS, Am. Soc. **51**, 678. Ausbreitung auf Wasser bei 20°: HARKINS, FELDMAN, Am. Soc. **44**, 2670. Grenzflächenspannung zwischen Diisobutylamin und Wasser: H., CLARK, ROBERTS, Am. Soc. **42**, 704.

Aufnahme von Sauerstoff durch Diisobutylamin unter Bildung eines Peroxyds beim Belichten in Gegenwart von Äthylchlorophyllid: GAFFRON, B. **60**, 2236. Wärmetönungen bei der Addition von 1, 2 und 3 Mol Diisobutylamin an Magnesium-jodid-äthylat $C_2H_5 \cdot O \cdot MgI$ in Benzol: TSCHELINZEW, Bl. [4] **37**, 178. Liefert mit Dibenzoylperoxyd in Äther bei Zimmertemperatur O-Benzoyl-N.N-diisobutyl-hydroxylamin (Syst. Nr. 929) (GAMBARJAN, B. **58**, 1778). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1071.

$C_8H_{19}N + HCl$. F: 260—265° (im zugeschmolzenen Röhrchen) (TAIPALE, B. **56**, 962). Leicht löslich in Aceton. — $C_8H_{19}N + HI$. F: 272—273° (STEINKOPF, BESSARITSCH, J. pr. [2] **109**, 248). — $C_8H_{19}N + HI + I_2$. B. Aus Diisobutylamin-hydrojodid und Äthylenjodid in Alkohol (ST., B., J. pr. [2] **109**, 260). Rotbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Eisessig. — $C_8H_{19}N + HAuCl_4$. Zersetzt sich bei 199—200° (TAI., B. **56**, 962; Ж. **56**, 106). — $2C_8H_{19}N + H_2SnCl_6$. Monokline Krystalle (aus Salzsäure) (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, Z. anorg. Ch. **128**, 170, 175). — $C_8H_{19}N + HCl + SbCl_5$. Tetragonale (?) Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure) (GU., HAUSSMANN, Z. anorg. Ch. **128**, 164). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $3C_8H_{19}N + 3HCl + RhCl_3$. Monokline (?), hellrote Krystalle (aus Salzsäure) (GU., Z. anorg. Ch. **129**, 78). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Dichloracetat. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol und Cyclohexan: WALDEN, Izv. imp. Akad. Petrog. [6] **8** [1914], 1171; **9** [1915], 252; C. **1925 I**, **1557**, 1558. — Saures Oxalat $C_8H_{19}N + C_2H_2O_4$. F: ca. 245—248° unter Sublimation (MAZUREWITSCH, Bl. [4] **37**, 1159; Ж. **57**, 239).

Triisobutylamin $C_{12}H_{27}N = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2]_3N$ (H 166; E I 375). E: —21,8° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 69; *C.* **1921** III, 288). Kp_{760}: 191,5° (TI.). Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Triisobutylamin: KATZ, SELMAN, *Z. Phys.* **46**, 394; *C.* **1928 I**, 1743; KATZ, *Kautschuk* **1927**, 218. — Liefert mit Allyljodid in Alkohol im Rohr bei 130° Diisobutylamin-hydrojodid (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 232, 248). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1071. — Mikrochemischer Nachweis als Perchlorat: CORDIER, *M.* **43**, 528. — $2C_{12}H_{27}N + H_2SnCl_6$. Reguläre Krystalle (aus Salzsäure) (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 170, 175).

Isobutyliden-isobutylamin, Isobutyraldehyd-isobutylimid $C_8H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot CH(CH_3)_2$ (H 167; E I 376). Liefert bei Einw. von Brom in Äther + Schwefelkohlenstoff oder Äther + Benzol eine Verbindung, die beim Behandeln mit Wasser in Bromwasserstoff, α-Brom-isobutyraldehyd und Isobutylamin zerfällt (BERG, *Bl.* [4] **37**, 640).

N-Isobutyl-acetamid, Acetylisobutylamin $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 167). *B.* Beim Erwärmen von Isovalerylchlorid mit Natriumazid in Benzol und Kochen der Isobutylisocyanat enthaltenden Lösung mit Eisessig (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 249). — Kp: 227°.

N.N-Diisobutyl-acetamid, Acetyldiisobutylamin $C_{10}H_{21}ON = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO \cdot CH_3$. Physiologisches Verhalten: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **54** [1906], 132.

N-Isobutyl-thioacetamid, Thioacetyl-isobutylamin $C_6H_{13}NS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioessigsäure-O-isoamylester und Isobutylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 308; *C.* **1928** I, 683). — Gelbes Öl.

N-Isobutyl-thiopropionamid, Thiopropionyl-isobutylamin $C_7H_{15}NS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiopropionsäure-O-butylester und Isobutylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 308; *C.* **1928** I, 683). — Gelbes Öl.

Caprylsäureisobutylamid, Capryloylisobutylamin $C_{12}H_{25}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Kp_7: 154—155° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 4; *C.* **1922** I, 1227).

Pelargonsäureisobutylamid, Pelargonoylisobutylamin $C_{13}H_{27}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 37—38°; Kp_8: 162° (ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 2; *C.* **1922** I, 1226; ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 4; *C.* **1922** I, 1227).

Caprinsäureisobutylamid, Caprinoylisobutylamin, Tetrahydrospilanthol $C_{14}H_{29}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus Caprinsäure und Isobutylamin (ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 1; *C.* **1922** I, 1226). Bei der katalytischen Reduktion von Spilanthol (s. u.) in Gegenwart von Platin oder Palladium (ASAHINA, ASANO, *Chem. Abstr.* **1920**, 2678; *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 1; ASANO, KANEMATSU, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 78; *C.* **1927** II, 1039). Bei der Hydrierung von Pellitorin (s. u.) in Gegenwart von Palladium-Holzkohle in Methanol (GULLAND, HOPTON, *Soc.* **1930**, 11). — Schwach riechende Nadeln. F: 36° (GU., HO.), 37—38° (ASAHINA, ASANO; ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 4; *C.* **1922** I, 1227). Kp_6: 171° (ASAHINA, (ASANO; ASANO).

Undecylsäureisobutylamid $C_{15}H_{31}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. F: 51° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 4; *C.* **1922** I, 1227).

Laurinsäureisobutylamid, Lauroylisobutylamin $C_{16}H_{33}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. F: 51° (ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 4; *C.* **1922** I, 1227).

Nonadien-(3.5)-carbonsäure-(1)-isobutylamid, Spilanthol $C_{14}H_{25}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ASANO, KANEMATSU, *B.* **65** [1932], 1602. — *V.* In Spilanthes oleracea (GERBER, *Ar.* **241** [1903], 280) und Spilanthes acmella (ASANO, K., *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 544, S. 77; *C.* **1927** II, 1039). — Hat einen scharfen Geschmack. Kp_1: 165° (ASANO, K., *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 77). — Bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin oder Palladium entsteht Caprinsäureisobutylamid (ASAHINA, ASANO, *Chem. Abstr.* **14**, 2678; *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 480, S. 1; *C.* **1922** I, 1226; ASANO, K., *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 544, S. 78).

Nonadien-(x.x)-carbonsäure-(1)-isobutylamid, Pellitorin, „Pyrethrin" $C_{14}H_{25}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_9H_{15}$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GULLAND, HOPTON, *Soc.* **1930**, 6; ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **50** [1930], 89. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Campher bestimmt worden (GU., HO.). — *V.* In der Wurzel von Anacyclus pyrethrum (Radix pyrethri) (BUCHHEIM, *Ar. Pth.* **5** [1875/1876], 455). — Isolierung aus Radix pyrethri: OTT, BEHR, *B.* **60**, 2285; GU., HO. — Nadeln von scharfem Geschmack (aus Petroläther). F: 72° (korr.); $Kp_{0,3}$: 162—165°; optisch inaktiv (GU., HO.). Leicht löslich

in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (GU., HO.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft; entfärbt Permanganat-Lösung (GU., HO.). Liefert bei der Hydrierung in Methanol in Gegenwart von Palladium-Holzkohle Caprinsäureisobutylamid (GU., HO.). Beim Erhitzen mit 2 n-Salzsäure im Rohr auf 150° entstehen Isobutylamin und ölige Produkte (GU., HO.). — Verbindung mit Zinn(IV)-bromid. Harzig. Schwer löslich in Benzol (OTT, BEHR, *B.* **60**, 2285).

Malonsäure-amid-isobutylamid, N-Isobutyl-malonamid $C_7H_{14}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutylamin mit wenig mehr als 1 Mol Malonester im Rohr auf 100° und Behandeln des von nebenbei entstehendem Malonsäure-bis-isobutylamid getrennten Reaktionsprodukts mit wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (WEST, *Soc.* **127**, 750). — Nadeln (aus Benzol). F: 83°.

Malonsäure-bis-isobutylamid, N.N'-Diisobutyl-malonamid $C_{11}H_{22}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Malonester und 2 Mol Isobutylamin im Rohr bei 120—130° (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 369). — Nadeln (aus Essigester). F: 126,5°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{11}H_{20}O_2N_2S_2$ (Krystalle aus Alkohol; F: 202°) (NAIK, BHAT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 527; *C.* **1928** I, 1759).

Brommalonsäure-amid-isobutylamid, N-Isobutyl-C-brom-malonamid $C_7H_{13}O_2N_2Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Isobutyl-malonamid und 1 Mol Brom in heißem Eisessig (WEST, *Soc.* **127**, 751). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 156°. — Reagiert mit Kaliumjodid in essigsäurehaltigem, wäßrigem Methanol unter Abscheidung von Jod; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: WEST, *Soc.* **127**, 748.

Brommalonsäure-bis-isobutylamid, N.N'-Diisobutyl-C-brom-malonamid $C_{11}H_{21}O_2N_2Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-isobutylamid und 1 Mol Brom in warmem Eisessig (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 369). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 151°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. 100 cm³ Benzin vom Siedepunkt 73—76° lösen bei 50° 0,5 g. — Wird durch Kaliumjodid in Eisessig unter Abscheidung von Jod in Malonsäure-bis-isobutylamid übergeführt (B., W., WH., *Soc.* **119**, 360). Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumjodid in essigsäurehaltigem, wäßrigem Methanol bei 25° und 30,2°: WEST, *Soc.* **127**, 748, 753.

Dibrommalonsäure-bis-isobutylamid, N.N'-Diisobutyl-C.C-dibrom-malonamid $C_{11}H_{20}O_2N_2Br_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Malonsäure-bis-isobutylamid oder Brommalonsäure-bis-isobutylamid und der theoretischen Menge Brom in warmem Tetrachlorkohlenstoff (BACKES, WEST, WHITELEY, *Soc.* **119**, 370). — Prismen. F: 100°. Löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther (Kp: 60—80°), schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (Kp: 40—60°). Wird durch Kaliumjodid in Eisessig unter Abscheidung von Jod in Malonsäure-bis-isobutylamid übergeführt (B., W., WH., *Soc.* **119**, 360).

Isobutylcarbamidsäure-äthylester, Isobutylurethan $C_7H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 168). Löslichkeit in Wasser: FÜHNER, *B.* **57**, 514. Beschleunigt die Sedimentation von Kaolin in Wasser (RONA, GYÖRGY, *Bio. Z.* **105**, 136). Vermindert die Permeabilität von Pflanzenzellen für Alkalisalze, in geringerem Maße für Glykol und Glycerin, aber nicht für Harnstoff (LULLIES, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 13, 18; *C.* **1925** I, 1416). Einfluß auf die elektromotorische Wirksamkeit von Kollodium-Membranen: ANSELMINO, *Pflügers Arch. Physiol.* **220**, 634; *C.* **1929** I, 1125.

N'-Nitro-N-isobutyl-guanidin $C_5H_{12}O_2N_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Nitroguanidin und Isobutylamin in Wasser bei 60—70° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304). — Tafeln. F: 121—121,5°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Äther. — Zersetzt sich langsam in siedendem Wasser. Gibt in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Diphenylamin eine blaue Färbung.

Diisobutylcarbamidsäure-äthylester, Diisobutylurethan $C_{11}H_{23}O_2N$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 170). *B.* Beim Erhitzen von Diisobutylcarbamidsäure-chlorid mit Alkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 203). — Kp_{15}: 103°

Diisobutylcarbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-diisobutylamid $C_9H_{18}ONCl$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Diisobutylamin in Benzol, zum Schluß unter Erwärmen (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 203). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 115°. — Zersetzt sich schnell beim Erwärmen mit Wasser. Gibt in Alkohol auf Zusatz von Silbernitrat sofort Silberchlorid. Bei der Einw. von Anilin in Äther oder Benzol entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff.

Tetraisobutylharnstoff $C_{17}H_{36}ON_2$ = $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot CO \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diisobutylcarbamidsäure-chlorid mit Diisobutylamin in Benzol (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 203). — Blättchen. F: 55°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Diisobutylcarbamidsäure-azid, Azidoameisensäure-diisobutylamid $C_9H_{18}ON_4$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Diisobutylcarbamidsäure-chlorid mit Natriumazid in Essigester (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 204). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 113—115°. Unlöslich in Wasser. Verpufft bei schnellem Erhitzen über freier Flamme. — Liefert beim Erhitzen auf 180—190° in Tetralin ein in Blättchen vom Schmelzpunkt 81° krystallisierendes Produkt.

Diisobutyldithiocarbamidsäure $C_9H_{19}NS_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot CS_2H$ (H 170). — $Co(C_9H_{18}NS_2)_3$ + 4 $C_2H_5\cdot OH$. Verliert an der Luft Alkohol unter Zurücklassung eines grünen Pulvers vom Schmelzpunkt 202° (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 468).

Isobutylisocyanat C_5H_9ON = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:CO$ (H 170). *B.* Beim Erwärmen von Isovalerylchlorid mit Natriumazid in Benzol (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 247).

Isobutylisothiocyanat, Isobutylsenföl C_5H_9NS = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N:CS$ (H 171; E I 376). *B.* Aus Isobutylamin in Wasser und Thiophosgen in Chloroform (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 423). — Kp: 160° (korr.).

N-Nitroso-diisobutylamin, Diisobutylnitrosamin $C_8H_{18}ON_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2N\cdot NO$ (H 172; E I 376). *B.* Aus Triisobutylamin und Tetranitromethan in Alkohol + Eisessig im Rohr bei 100° (E. SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1418; SCHM., D.R.P. 370081; *C.* **1923** II, 996; *Frdl.* **14**, 347). — E: ca. —5° (TAIPALE, *Ж.* **56**, 107; *C.* **1926** I, 872). Kp_{30}: 119° (T.); $Kp_{1,3}$: 68° (korr.) (SCHM., SCHU.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Diisobutylamin (T.).

2-Chlor-1-amino-2-methyl-propan, β-Chlor-isobutylamin $C_4H_{10}NCl$ = $(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethyl-aminomethyl-carbinol (S. 743) mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° (DERSIN, *B.* **54**, 3160). — Nach Leim riechendes Öl. — Das Hydrochlorid liefert beim Eindampfen mit Kaliumrhodanid-Lösung 2-Amino-5.5-dimethyl-Δ^2-thiazolin (Syst. Nr. 4271). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 183° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigester, schwer in Äther. — Chloroplatinat. Prismen. F: 200°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_4H_{10}NCl$ + $C_6H_3O_7N_3$. F: 159°.

4. ***2-Amino-2-methyl-propan, tert.-Butylamin*** $C_4H_{11}N$ = $(CH_3)_3C\cdot NH_2$ (H 173; E I 376). *B.* Aus tert.-Butylmagnesiumhalogenid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, YAGER, *Am. Soc.* **51**, 567). — E: —67,5°; Kp_{760}: 43,8° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). Verbrennungswärme von flüssigem tert.-Butylamin bei konstantem Volumen: 712,3 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143** [1906], 747; *A. ch.* [8] **10** [1907], 406). Erstarrungspunkte von Gemischen mit Wasserstoffperoxyd: MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 678. — Insecticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 693. — $C_4H_{11}N$ + $2H_2O_2$. In Äther wenig lösliches Öl (MATHESON, MAASS, *Am. Soc.* **51**, 681).

Trimethyl-tert.-butyl-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}ON$ = $(CH_3)_3C\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Gibt bei der Destillation der wäßr. Lösung Trimethylamin, sehr wenig Methanol und andere Produkte (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1004, 1017).

tert.-Butylisocyanid, tert.-Butylcarbylamin C_5H_9N = $(CH_3)_3C\cdot N:C$ (H 174; E I 377).

H 174, Z. 29 v. u. statt „Alkohol" lies „Äther".
Z. 27 v. u. statt „$Kp_{37,5}$" lies „Kp".

1-Chlor-2-amino-2-methyl-propan, β-Chlor-tert.-butylamin $C_4H_{10}NCl$ = $CH_2Cl\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ (H 175). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Stickstofftrichlorid auf Isobutylen in Tetrachlorkohlenstoff + wenig Chloroform bei —50° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Chlorwasserstoff (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2740).

1.3.2¹-Trichlor-2-amino-2-methyl-propan, 1.3-Dichlor-2-amino-2-chlormethyl-propan, β.β'.β''-Trichlor-tert.-butylamin $C_4H_8NCl_3$ = $(CH_2Cl)_3C\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dichlor-2-nitro-2-chlormethyl-propan mit Zinn(II)-chlorid in siedender alkoholischer Salzsäure (KLEINFELLER, *B.* **62**, 1588). — Krystalle. — $C_4H_8NCl_3$ + HCl. Aus Alkohol + Äther. F: 245—246° (Zers.). — Pikrat. F: 180°. [KNOBLOCH]

5. Amine $C_5H_{13}N$.

1. ***1-Amino-pentan, Pentylamin, n-Amylamin*** $C_5H_{13}N$ = $CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot NH_2$ (H 175; E I 377). *B.* Aus dem Oxim des Propyl-n-amyl-ketons beim Erwärmen mit 88%iger Schwefelsäure und Kochen des entstandenen Säureamids mit konz. Salzsäure, neben Buttersäure (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1081). Neben Di-n-amyl-amin bei der Reduktion von n-Valeraldehyd-phenylhydrazon mit amalgamiertem Aluminium in verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1038; *Ж.* **57**, 227; **61**, 1315; *C.* **1930** I, 3299). — *Darst.* Durch Reduktion

von n-Valeronitril mit Natrium und Alkohol in Toluol (ADAMS, MARVEL, *Am. Soc.* **42**, 314). — Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem n-Amylamin: KATZ, *Z. Phys.* **45**, 104; *C.* **1927** II, 1206; **1928** I, 154. Verteilung zwischen Wasser und Chloroform und zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224, 230.

Über Alkylierung mit Aluminiumalkylaten bei ca. 350° vgl. LAZIER, ADKINS, *Am. Soc.* **46**, 741. Liefert beim Erhitzen mit Acetonylaceton im Rohr auf 140—150° 1-n-Amyl-2.5-dimethyl-pyrrol (KARRER, SMIRNOFF, *Helv.* **5**, 840). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1072. Insecticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 693. — Mikrochemischer Nachweis als Salz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1): BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 188.

$C_5H_{13}N + HCl$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **66**, 191. D: 0,953. — $C_5H_{13}N + HBr$. Röntgenogramm: HE. D: 1,250. — $C_5H_{13}N + HI$. Röntgenogramm: HE. D: 1,549. — $2C_5H_{13}N + H_2PtCl_6$. Orangegelbe, fettglänzende Blättchen (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich (KARRER, SMIRNOFF, *Helv.* **5**, 843). — Pikrat $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 139,5—140,5° (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 479), 140—142° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1082), 143,5° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 500), 145° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 464).

1-Dimethylamino-pentan, Dimethyl-n-amyl-amin $C_7H_{17}N = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_2$ (E I 377). *B.* Bei der Hydrierung von 5-Dimethylamino-pentadien-(1.2) in schwach salzsaurer Lösung in Gegenwart einer Spur Palladium (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **61**, 1096). — Kp: 123°.

Trimethyl-n-amyl-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 378). *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylamin und n-Amylbromid (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1205). — Mechanismus des thermischen Zerfalls: INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 3126, 3127; vgl. a. HANHART, I., *Soc.* **1927**, 997. — Bromid $C_8H_{20}N\cdot Br$. F: 175—176° (v. BR., M.). Schwach hygroskopisch.

Di-n-amylamin $C_{10}H_{23}N = (CH_3\cdot[CH_2]_4)_2NH$ (E I 378). *B.* Bei der Hydrierung von n-Valeronitril bei Gegenwart von Nickel in Alkohol + Wasser + Essigester (RUPE, METZGER, VOGLER, *Helv.* **8**, 852) oder (neben wenig Tri-n-amyl-amin) in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 760). — Heringartig riechendes Öl. Kp_{14}: 91—93° (SK., K.); Kp_{12}: 95—97° (R., M., V.). — Gibt ein öliges Nitrosamin (R., M., V.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 275° (R., M., V.). — Saures Oxalat $C_{10}H_{23}N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 212,5—213° (SK., K.), 210—211° (R., M., V.).

Tri-n-amylamin $C_{15}H_{33}N = (CH_3\cdot[CH_2]_4)_3N$ (E I 378). *B.* Neben überwiegenden Mengen Di-n-amyl-amin bei der Hydrierung von n-Valeronitril in Gegenwart von kolloidem Platin in Wasser bei Zimmertemperatur unter 3 Atm. Überdruck (SKITA, KEIL, *M.* **53/54**, 760). — Kp_{14}: 130°.

n-Amylcarbamidsäure-[γ-chlor-propylester] $C_9H_{18}O_2NCl = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[γ-chlor-propylester] und n-Amylamin in wäßr. Natriumcarbonat-Lösung unter Eiskühlung (PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 242). — Kp_2: 135—137°. D_4^{20}: 1,0629. n_D^{21}: 1,4560. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit 4 Mol alkoh. Kalilauge γ-n-Amylamino-propylalkohol.

N.N'-Di-n-amyl-harnstoff $C_{11}H_{24}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus n-Amylamin oder seinem Hydrochlorid und Harnstoff beim Erhitzen auf 160—170° oder beim Kochen in wäßr. Lösung (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1819; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69). — Krystalle (aus Wasser). F: 92,8° (D., B.).

n-Amylguanidin $C_6H_{15}N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei 2-tägigem Aufbewahren von n-Amylamin-sulfat mit Mononatriumcyanamid in wäßr. Lösung (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 494918; *Frdl.* **16**, 2515). — Sulfat. F: 130°.

N'-Nitro-N-n-amyl-guanidin $C_6H_{14}O_2N_4 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Nitroguanidin mit einer 10%igen wäßrigen Lösung von Amylamin auf 60—70° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304). — Blättchen. F: 98,8—99,3°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und kaltem Wasser. — Zersetzt sich langsam in siedendem Wasser. — Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure und gibt dann mit Diphenylamin eine blaue Färbung.

n-Amylisothiocyanat, n-Amylsenföl $C_6H_{11}NS = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot N:CS$ (H 176). *B.* Aus n-Amylamin in Wasser und Thiophosgen in Chloroform (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 423). — Hellgelbes Öl von stechendem Geruch. Kp: 191° (korr.).

Methandisulfonsäure-bis-n-amylamid, N.N'-Di-n-amyl-methionamid $C_{11}H_{26}O_4N_2S_2 = (CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot SO_2)_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methionsäurediphenyl-

ester mit n-Amylamin und Benzol im Rohr auf 130° (BACKER, *R.* **47**, 946). — Blättchen (aus Alkohol). F: 179,5—180°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure.

Methandisulfonsäure-bis-n-amylnitramid, N.N'-Dinitro-N.N'-di-n-amyl-methionamid $C_{11}H_{24}O_8N_4S_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot N(NO_2)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot N(NO_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Methionsäure-bis-n-amylamid und absol. Salpetersäure bei 0° (BACKER, *R.* **47**, 947). — F: 21°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

4-Chlor-1-diäthylamino-pentan, Diäthyl-[δ-chlor-n-amyl]-amin $C_9H_{20}NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot[CH_2]_3\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 5-Diäthylamino-pentanol-(2) mit überschüssigem Thionylchlorid in Benzol (I. G. Farbenind., D.R.P. 486079; *Frdl.* **16**, 2685). — Hydrochlorid. F: 93°.

5-Brom-1-amino-pentan, ε-Brom-n-amylamin $C_5H_{12}NBr = CH_2Br\cdot[CH_2]_4\cdot NH_2$ (H 176). *B.* Durch Einw. von Phosphortribromid auf ε-Oxy-n-amylamin in Chloroform (KEIMATSU, TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 75; *C.* **1927** II, 1029). — Kp_{749}: 78—79°; Kp_{33}: 29,5—30° (K., T.). — Geschwindigkeit der Umwandlung in Piperidin-hydrobromid in wäßr. Lösung bei 0°: FREUNDLICH, BARTELS, *Ph. Ch.* **101**, 181. — Hydrobromid. F: 94—95° (K., T.). — Pikrat $C_5H_{12}NBr + C_6H_3O_7N_3$. F: 108—109° (K., T.).

4.5-Dibrom-1-dimethylamino-pentan, Dimethyl-[δ.ε-dibrom-n-amyl]-amin $C_7H_{15}NBr_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2$ (H 177). *B.* Zur Bildung aus 5-Dimethylamino-penten-(1) und Brom in Chloroform vgl. v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 133.

5-Jod-1-amino-pentan, ε-Jod-n-amylamin $C_5H_{12}NI = CH_2I\cdot[CH_2]_4\cdot NH_2$ (H 177). *B.* Durch Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure auf ε-Oxy-n-amylamin (KEIMATSU, TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 75; *C.* **1927** II, 1029). — Nicht unzersetzt destillierbar (K., T.). — Geschwindigkeit der Umwandlung in Piperidin-hydrojodid in wäßr. Lösung bei 0°: FREUNDLICH, BARTELS, *Ph. Ch.* **101**, 181. — Pikrat. F: 145° (K., T.).

2. ***2-Amino-pentan, Pentyl-(2)-amin, α-Methyl-butylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ (H 177; E I 378). *B.* Aus Methylpropylketazin beim Behandeln mit amalgamiertem Aluminium und verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1162; Ж. **57**, 242) oder [neben Di-pentyl-(2)-amin] beim Leiten des Dampfes mit Wasserstoff über Nickel bei 200° (MAILHE, *C. r.* **172**, 693; *Bl.* [4] **29**, 221). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Methylpropylketon-phenylhydrazon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 220—230° (MAI., *C. r.* **172**, 1109; *Bl.* [4] **29**, 421) oder mit amalgamiertem Aluminium und verd. Alkohol (MAZ., *Bl.* [4] **37**, 1037; Ж. **57**, 226; **61**, 1315; *C.* **1930** I, 3299). — Kp: 87° (MAI., *C. r.* **172**, 1109). — Neutrales Oxalat $2C_5H_{13}N + C_2H_2O_4$. Zersetzt sich bei ca. 220—221° (MAZ., *Bl.* [4] **37**, 1162; Ж. **57**, 243).

2-Dimethylamino-pentan-hydroxymethylat, Trimethyl-pentyl-(2)-ammonium-hydroxyd $C_8H_{21}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Aus 2-Amino-pentan analog dem Trimethyl-sek.-butyl-ammoniumhydroxyd (S. 636) (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1017). — Gibt bei der Destillation in wäßr. Lösung Penten-(1), Trimethylamin, wenig Methanol und andere Produkte.

Di-pentyl-(2)-amin, Bis-[α-methyl-butyl]-amin $C_{10}H_{23}N = [C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)]_2NH$ (H 178). *B.* Aus Methylpropylketazin beim Leiten mit Wasserstoff über Nickel bei 200°, neben 2-Amino-pentan (MAILHE, *C. r.* **172**, 693; *Bl.* [4] **29**, 221). — Kp: 185—188°.

3. ***3-Amino-pentan, Pentyl-(3)-amin, α-Äthyl-propylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 178; E I 379). *B.* Aus Diäthylketon bei gleichzeitiger Einw. von verd. Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart eines Nickelkatalysators unter 20 Atm. Druck bei 100—110° oder [neben Di-pentyl-(3)-amin] in Gegenwart von kolloidem Platin bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Überdruck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1688, 1689). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Diäthylketazin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 160—170° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1266; *Bl.* [4] **27**, 544) oder mit amalgamiertem Aluminium und verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1161; Ж. **57**, 241). Beim Behandeln von Diäthylessigsäure-amid mit Alkalihypobromit-Lösung (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1082 Anm. 2). Aus Pentyl-(3)-magnesiumhalogenid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, YAGER, *Am. Soc.* **51**, 567). — $C_5H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 216° (SK., K.). — $2C_5H_{13}N + H_2PtCl_6$. Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (MAZ.). — Neutrales Oxalat $2C_5H_{13}N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 218—220° (Zers.). (MAZ.). — Saures Oxalat $C_5H_{13}N + C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 102—105° und schmilzt bei 122—124° (MAZ.). Leicht löslich in Wasser, Aceton und Alkohol. — Pikrat $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 168° (K., Mitarb.).

3-Diäthylamino-pentan, Diäthyl-pentyl-(3)-amin $C_9H_{21}N = (C_2H_5)_2CH\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Formyldiäthylamin mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid

in Äther oder besser in Benzol unter Kühlung (MAXIM, *Bl.* [4] **41**, 811). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp: 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_9H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 84°.

Di-pentyl-(3)-amin, Bis-[α-äthyl-propyl]-amin $C_{10}H_{23}N = [(C_2H_5)_2CH]_2NH$ (E I 379). *B.* Aus Diäthylketon bei gleichzeitiger Einw. von 24%igem Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin unter 3 Atm. Überdruck bei Zimmertemperatur, neben 3-Amino-pentan (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1688; vgl. SK., K., *B.* **61**, 1458). — Kp: 172—174° (SK., K., *B.* **61**, 1688). — $C_{10}H_{23}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115—117° (SK., K., *B.* **61**, 1688).

4. ***Derivat des 2-Amino-pentans oder des 3-Amino-pentans*** $C_5H_{13}N$.

3 (oder 2)-Chlor-2 (oder 3)-amino-pentan $C_5H_{12}NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftrichlorid auf Penten-(2) in Tetrachlorkohlenstoff bei 0—10° und Behandlung des entstandenen 3 (oder 2)-Chlor-2 (oder 3)-dichloramino-pentans mit Chlorwasserstoff (COLEMAN, MULLINS, PICKERING, *Am. Soc.* **50**, 2740). — Gibt ein bei 106—107° schmelzendes Benzoylderivat.

5. ***1-Amino-2-methyl-butan, β-Methyl-butylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

a) ***Derivat der inaktiven Form.***

3-Chlor-1-dimethylamino-2-methyl-butan, Dimethyl-[γ-chlor-β-methyl-butyl]-amin $C_7H_{16}NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von nicht näher beschriebenem 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3) mit Thionylchlorid (I. G. Farbenind., D.R.P. 446606; *C.* **1927** II, 1084; *Frdl.* **15**, 1503). — Kp_{18}: 52—54°.

b) ***Derivat einer optisch-aktiven Form.***

Akt. Amylisocyanid, akt. Amylcarbylamin $C_6H_{11}N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N:C$. *B.* Beim Erhitzen von akt. Amyljodid mit Silbercyanid auf 150° und Zersetzen der entstandenen Doppelverbindung aus Isocyanid und Silbercyanid mit konz. Kaliumcyanid-Lösung; wurde vermutlich nicht ganz rein erhalten (RUPE, *A.* **436**, 189, 191, 201, 203 Anm. 3). — Ekelhaft riechende Flüssigkeit. Kp_{745}: 137—138°. D_4^{20}: 0,7821. $[\alpha]_D$: +0,35°. Rotationsdispersion: R.

6. ***2-Amino-2-methyl-butan, α.α-Dimethyl-propylamin, tert.-Amylamin*** $C_5H_{13}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ (H 179; E I 379). *B.* Aus tert.-Amyl-magnesiumhalogenid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, YAGER, *Am. Soc.* **51**, 567). — E: —105,0° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 217; *C.* **1921** III, 1266). Kp_{760}: 76,9 ± 0,1° (T., M.). Parachor: MUMFORD, PHILLIPS, *Soc.* **1929**, 2128. — Insecticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 693.

2-Dimethylamino-2-methyl-butan, Dimethyl-[α.α-dimethyl-propyl]-amin, Dimethyl-tert.-amyl-amin $C_7H_{17}N = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 2.3-Bis-dimethylamino-2.3-dimethyl-butan beim Behandeln von α-Dimethylamino-isobutyronitril mit Äthylmagnesiumbromid in viel Äther unter Kühlung (VELGHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 306; *C.* **1926** I, 876). — Kp_{761}: 117—118°.

N'-Nitro-N-tert.-amyl-guanidin $C_6H_{14}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Nitroguanidin mit einer 10%igen wäßrigen Lösung von tert.-Amylamin auf 60—70° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304). — Plättchen. F: 154,8—155,6°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und kaltem Wasser. — Zersetzt sich langsam in siedendem Wasser. — Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure und gibt dann mit Diphenylamin eine blaue Färbung.

7. ***3-Amino-2-methyl-butan, α.β-Dimethyl-propylamin, α-Methyl-isobutylamin*** $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ (H 179). *B.* Neben überwiegenden Mengen Bis-[α-methyl-isobutyl]-amin bei der Reduktion von Methylisopropylketazin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180—200° (MAILHE, *C. r.* **172**, 692; *Bl.* [4] **29**, 220). — Kp: 76—78°.

Bis-[α.β-dimethyl-propyl]-amin, Bis-[α-methyl-isobutyl]-amin $C_{10}H_{23}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)]_2NH$. *B.* Neben geringen Mengen 3-Amino-2-methyl-butan bei der Reduktion von Methylisopropylketazin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180° bis 200° (MAILHE, *C. r.* **172**, 692; *Bl.* [4] **29**, 220). — Flüssigkeit von krautartigem Geruch. Kp: 178—180°. — Gibt ein krystallisiertes Hydrochlorid.

8. ***4-Amino-2-methyl-butan, γ-Methyl-butylamin, Isoamylamin*** $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 180; E I 380).

Individuelles Isoamylamin $C_5H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Dihydrogalegin-sulfat (S. 648) bei der Destillation mit gebranntem

Kalk (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 830) oder beim Kochen mit Barytwasser (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 479). Bei der Einw. von Bac. proteus vulgaris auf l(−)-Leucin in Gegenwart von Glycerin, Milchzucker und Uranylphosphat (ARAI, *Bio. Z.* **122**, 256). Aus l(−)-Leucin beim Erhitzen für sich auf 230—290° (Badtemperatur) (WASER, *Helv.* **8**, 770), besser beim Destillieren im Gemisch mit Fluoren (Badtemperatur oberhalb 240°) (WA.) oder mit hochsiedendem Petroleum (KEIMATSU, YAMAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 129; *C.* **1928** I, 904). — Gibt mit Neßlerschem Reagens einen weißen Niederschlag (B., WH.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 215° (B., WH.), 220° (WA.). — $2C_5H_{13}N + H_2PtCl_6$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Verfärbt sich bei 210° und zersetzt sich bei ca. 247° (unkorr.) (ARAI, *Bio. Z.* **122**, 257). — Oxalat. F: 145—155° (unkorr.) (A.). — Pikrat $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 132—134° (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 479).

Gewöhnliches oder in seiner Konstitution nicht näher charakterisiertes „Isoamylamin". *B.* Bei der Hydrierung von Isovaleraldoxim in Gegenwart von Nickel-Kieselgur in Alkohol (WASSILJEW, *B.* **60**, 1124). Neben geringen Mengen Di- und Triisoamylamin bei der Reduktion von Isovaleraldazin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei ca. 180° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1123; *Bl.* [4] **27**, 543). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Isovaleraldehyd-phenylhydrazon mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180—190° (MAI., *C. r.* **172**, 1108; *Bl.* [4] **29**, 417) oder mit amalgamiertem Aluminium und verd. Alkohol (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1038; Ж. **57**, 228; **61**, 1312; *C.* **1930** I, 3299). Neben überwiegenden Mengen Diisoamylamin beim Überleiten von Isovaleronitril mit Wasserstoff über Kupfer bei 150° (KOMATSU, ISHIDA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 337; *C.* **1928** I, 2370). Beim Behandeln von N-Isoamyl-acetamid mit konz. Salzsäure (NICHOLAS, ERICKSON, *Am. Soc.* **48**, 2175; E., *B.* **59**, 2668). Aus Isoamylmagnesiumhalogenid und Monochloramin in Äther unterhalb 0° (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194). Findet sich unter den bei der Einw. von Natrium in Isoamylalkohol auf Acetylcasein entstandenen Spaltprodukten (TROENSEGAARD, MYGIND, *H.* **184**, 151).

Verbrennungswärme von flüssigem Isoamylamin bei konstantem Volumen: 865,3 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143** [1906], 747; *A. ch.* [8] **10** [1907], 408). Ultrarot-Absorptionsspektrum zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **49**, 1843; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 689. Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224; zwischen Wasser und Äther bei 25°: SM., *J. phys. Chem.* **25**, 625. Relative Acidität des Isoamylammonium-Ions in Benzol: BRÖNSTED, *B.* **61**, 2062. — Photooxydation von Isoamylamin in Gegenwart von Äthylchlorophyllid auch bei Zusatz von Dioxan oder Wasser bei 18—20°: GAFFRON, *B.* **60**, 2232. Fällungsreaktionen mit verschiedenen Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, 2. Heft, 174; *C.* **1926** II, 470. Wärmetönung bei der Addition von ätherfreiem Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **37**, 178. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1072. Giftwirkung von „Amylamin" bei Haustieren: KÜNNEMANN, *Dtsch. tierärztl. Wschr.* **36**, Festschrift, S. 80; *C.* **1928** II, 791. Giftwirkung auf junge Bohnenpflanzen: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **51** I, 203.

Salze und salzartige Verbindungen des Isoamylamins. $C_5H_{13}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 216—217° (TROENSEGAARD, MYGIND, *H.* **184**, 151). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 519; *C.* **1925** I, 1674. Elektrische Leitfähigkeit in Methylenchlorid bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1506; *C.* **1925** I, 1676; in Acetonitril bei 25°: WA., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 283. Leitet in Chloroform den elektrischen Strom nicht (WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 810; *C.* **1925** I, 1675). Elektrische Leitfähigkeit von binären Gemischen mit anderen organischen Salzen in Chloroform bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 1036; *C.* **1925** I, 1675. — $C_5H_{13}N + HI$. Elektrische Leitfähigkeit in Methylenchlorid und Chloroform und bei Gegenwart von Tetrapropylammoniumjodid in Chloroform bei 25°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 808, 812, 1036, 1507; *C.* **1925** I, 1675, 1676. — $C_5H_{13}N + HAuCl_4$ (WASSILJEW, *B.* **60**, 1124). Krystalle (aus Wasser). F: 146—149° (TROENSEGAARD, MYGIND, *H.* **184**, 151). — $(C_5H_{11}\cdot NH_3)_2SnCl_6$. Hygroskopische Blättchen. Monoklin prismatisch (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 175). — $(C_5H_{11}\cdot NH_3)SbCl_6$. Rhombische Nadeln (aus Salzsäure). Sehr leicht löslich in Alkohol und Salzsäure; zersetzt sich in wäßr. Lösung (GU., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 166). — $(C_5H_{11}\cdot NH_3)_3Bi_2Cl_9$. Rhombische Blättchen (aus Salzsäure). An der Luft nur wenig beständig; wird durch Wasser sofort zersetzt (GU., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 146). — $(C_5H_{11}\cdot NH_3)_2RuBr_5$. Schwarze Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser oder verd. Alkohol (GU., KRAUSS, *B.* **54**, 2835, 2837). — $(C_5H_{11}\cdot NH_3)_2RuBr_6$. Blauschwarze Krystalle (GU., KR., *B.* **54**, 2836, 2838). — Pikrat $C_5H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 130—131° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1082), 132,8° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 501).

Derivate des Isoamylamins.

Die im folgenden aufgeführten Verbindungen dürften entsprechend der Zusammensetzung der zur ihrer Darstellung verwendeten Amylverbindungen Gemische von Isomeren sein.

Methylisoamylamin $C_6H_{15}N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_3$ (H 181; E I 381). *B.* Bei der Hydrierung von N-Isoamyl-formamid in Gegenwart von Nickel bei 200—210° (MAILHE, *C. r.* **176**, 1161). — Kp: 108° (M.). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1074.

Trimethylisoamylammoniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = C_5H_{11} \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 181; E I 381). *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylamin und Isoamylbromid (v. BRAUN, MURJAHN, *B.* **59**, 1205). — Mechanismus des thermischen Zerfalls: INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 3126, 3127; vgl. a. HANHART, I., *Soc.* **1927**, 997. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1074. — Bromid $C_8H_{20}ON \cdot Br$. F: 202° (v. BR., M.). Hygroskopisch.

Triäthylisoamylammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}ON = C_5H_{11} \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ (H 182). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1075. — Jodid $C_{11}H_{26}N \cdot I$. Bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak entsteht an der Kathode eine blaue Lösung, die auf Zusatz von 2.6-Dimethyl-pyron gelb wird (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895).

Diisoamylamin $C_{10}H_{23}N = (C_5H_{11})_2NH$ (H 182; E I 381). *B.* Neben Triisoamylamin bei der Hydrierung von Isoamylnitrit in Gegenwart von Manganoxyd oder besser von Zinkoxyd (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 244). Neben Isoamylamin und sehr geringen Mengen Triisoamylamin beim Überleiten von Isovaleraldazin mit Wasserstoff über Nickel bei 210—230° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1123; *Bl.* [4] **27**, 543). Bei der Reduktion von Isovaleronitril mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer bei 150°, neben Isoamylamin (KOMATSU, ISHIDA, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **10**, 337; *C.* **1928** I, 2370). — Ein von RUPE, HODEL (*Helv.* **7**, 1023) durch Hydrierung von Isovaleronitril erhaltenes Präparat stellt eine leichtbewegliche, gelbliche Flüssigkeit dar, die unter Eiskühlung zu farblosen Blättchen erstarrt; Kp_{13}: 70—75°. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1657,4 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143** [1906], 748; *A. ch.* [8] **10** [1907], 415). Absorptionsspektrum im Ultrarot zwischen 2,75 und 3,75 μ: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12**, 77; *C.* **1926** I, 3122; zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **49**, 1844; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 689. Ist mit Ätherdampf etwas flüchtig (RU., HO.). Grenzflächenspannung gegen Wasser: EFIMOW, REHBINDER, *Bio. Z.* **211**, 157. Grenzflächenspannung zwischen „Diamylamin" und Quecksilber bei 20°: HARKINS, EWING, *Am. Soc.* **42**, 2543. — Gibt ein gelbes öliges Nitrosamin (RU., HO.). Wärmetönung bei der Addition von ätherfreiem Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **37**, 178. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1075.

$C_{10}H_{23}N + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 289° (RUPE, HODEL, *Helv.* **7**, 1024). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 520; *C.* **1925** I, 1674. Elektrische Leitfähigkeit in Methylenchlorid und Chloroform und in Chloroform in Gegenwart von Triäthylamin-hydrochlorid bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 806, 812, 1035, 1506; *C.* **1925** I, 1675, 1676; in Acetonitril bei 25°: W., BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 286. — $C_{10}H_{23}N + HI$. Sintert bei ca. 250° und zersetzt sich oberhalb 260° (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 248). — Pikrat $C_{10}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 94,5° (W., ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 504).

Triisoamylamin $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$ (H 183; E I 382). *B.* Neben Diisoamylamin bei der Hydrierung von Isoamylnitrit in Gegenwart von Manganoxyd oder besser von Zinkoxyd (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 244). Beim Überleiten von Diisoamylamin über Nickel bei 320—330°, neben anderen Produkten (MAILHE, DE GODON, *C. r.* **165** [1917], 558; *Bl.* [4] **21** [1917], 289; M., *A. ch.* [9] **13**, 191). — Kp: 235° (M., DE G.; M.). Absorptionsspektrum im Ultrarot zwischen 2,75 und 3,75 μ: SALANT, *Pr. nation. Acad. USA.* **12**, 77; *C.* **1926** I, 3122; zwischen 1 und 12 μ: BELL, *Am. Soc.* **49**, 1844; zwischen 0,59 und 2,40 μ: ELLIS, *Am. Soc.* **50**, 689. Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem Triisoamylamin: KATZ, SELMAN, *Z. Phys.* **46**, 394; K., *C.* **1927** II, 1206; **1928** II, 1743. Ebullioskopisches Verhalten in Tetrachloräthylen: WALDEN, *Ann. Acad. Sci. fenn.* **29**, Nr. 23, S. 17; *C.* **1928** I, 166. Beweglichkeiten des $HN(C_5H_{11})_3^+$-Ions in nichtwäßrigen Lösungsmitteln bei 25°: ULICH, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924/26], 600. — Liefert beim Erhitzen mit Allyljodid in Alkohol im Rohr auf 180° Diisoamylamin-hydrojodid (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 248). Wärmetönung bei der Addition von ätherfreiem Magnesiumjodid-äthylat in Benzol: TSCHELINZEW, *Bl.* [4] **37**, 178.

$C_{15}H_{33}N + HF$. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 807; *C.* **1925** I, 1674; in Aceton bei 25°: W., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430. — $C_{15}H_{33}N + HCl$. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 807; *C.* **1925** I, 1675; in Aceton bei 25°: W., U., BUSCH. — $C_{15}H_{33}N +$ HBr. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 807; *C.* **1925** I, 1675; in Aceton bei 25°: W., U., BUSCH. — $C_{15}H_{33}N +$ HI. Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 105° (W., GLOY, *Ph. Ch.* [A] **144**, 396). Elektrische Leitfähigkeit in α.β-Dichlor-äthylen bei 25°: W., G., *Ph. Ch.* [A] **144**, 404; in Aceton bei 25°: W., U., BUSCH. — Rhodanid $C_{15}H_{33}N$ + HSCN. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **8** [1914], 1170; *C.* **1925** I, 1557; in Schwefelkohlenstoff: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 248; *C.* **1925** I, 1557. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bei 25°: W., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 807; *C.* **1925** I, 1675; in Aceton bei 25°: W., U., BUSCH. — Pikrat $C_{15}H_{33}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 124,6° (W., U., BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 505).

Tetraisoamylammoniumhydroxyd $C_{20}H_{45}ON = (C_5H_{11})_4N \cdot OH$ (H 183; E I 382). Beweglichkeiten des $N(C_5H_{11})_4^+$-Ions in nichtwäßrigen Lösungsmitteln bei 25°: ULICH, *Fortsch. Ch., Phys.* **18** [1924/26], 600. — Jodid $C_{20}H_{44}N \cdot I$. Schmilzt aus Benzol umkrystallisiert bei 144° (WALDEN, *Koll.-Z.* **27** [1920], 101), aus Wasser umkrystallisiert bei 132° (WA., GLOY, *Ph. Ch.* [A] **144**, 396); über Schmelzpunktsanomalien vgl. a. WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **8** [1914], 1175; *C.* **1925** I, 1557. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9** [1915], 5; *C.* **1925** I, 1557; *Z. El. Ch.* **26**, 61; in Phenol, Eisessig und Diphenylamin: WA., *Ph. Ch.* **94**, 313, 326, 332; *Z. El. Ch.* **26**, 61. Ebullioskopisches Verhalten in Methylenchlorid und Chloroform: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 529, 1496; *C.* **1925** I, 1674, 1676; in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **8** [1914], 1172; **9**, 237, 251; *C.* **1925** I, 1557, 1558; *Koll.-Z.* **27**, 100, 101. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Aceton bei 20°: WA., WERNER, *Ph. Ch.* **124**, 409. Einfluß von Acetonitril und Nitrobenzol auf die Beweglichkeit der Ionen: LATTEY, *Phil. Mag.* [7] **6**, 265; *C.* **1928** II, 2430. Elektrische Leitfähigkeit in Methylenchlorid bei 18° und 25° und in Chloroform bei 25° und 45°: WA., *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **9**, 808, 1507; *C.* **1925** I, 1675, 1676; *Ph. Ch.* **100**, 520; vgl. WA., *Koll.-Z.* **27**, 100; in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bei 25°: WA., *Koll.-Z.* **27**, 100, 101; in Tetrachloräthan und α.β-Dichlor-äthylen bei 25°: WA., GLOY, *Ph. Ch.* [A] **144**, 398, 402, 409; in Aceton bei 25°: WA., ULICH, BUSCH, *Ph. Ch.* **123**, 430. Bei der Elektrolyse in flüssigem Ammoniak entsteht an der Kathode eine blaue Lösung, die auf Zusatz von 2.6-Dimethyl-pyron und Phenanthrenchinon gelb wird (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895). — $C_{20}H_{44}N \cdot I + C_6H_6$. Unbeständige Krystalle (WALDEN, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **8** [1914], 1174; *C.* **1925** I, 1557; *Koll.-Z.* **27**, 100). — Perchlorat $C_{20}H_{44}N \cdot ClO_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 119° (WA., GLOY, *Ph. Ch.* [A] **144**, 396). Elektrische Leitfähigkeit in Äthylenchlorid bei 25°: WA., BUSCH, *Ph. Ch.* [A] **140**, 98; in Tetrachloräthan und α.β-Dichlor-äthylen bei 25°: WA., G., *Ph. Ch.* [A] **144**, 403, 409. — Rhodanid $C_{20}H_{44}N \cdot SCN$. Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 106° (WA., G., *Ph. Ch.* [A] **144**, 396). Elektrische Leitfähigkeit in 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan und α.β-Dichlor-äthylen bei 25°: WA., G., *Ph. Ch.* [A] **144**, 402, 409. — Pikrat $C_{20}H_{44}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 90° (WA., G., *Ph. Ch.* [A] **144**, 396).

Citrylidenisoamylamin, Citral-isoamylimid $C_{15}H_{27}N = C_5H_{11} \cdot N{:}CH \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Citral und Isoamylamin unter Eiskühlung (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1454). — Kp_{20}: 150—154°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in mit Eisessig neutralisierter alkoholischer Lösung unter 3 Atm. Überdruck 8-Isoamylamino-2.6-dimethyl-octan.

N-Isoamyl-formamid, Formylisoamylamin $C_6H_{13}ON = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CHO$ (H 184). *B.* Beim Kochen von Isobutylformiat mit Isoamylamin (MAILHE, *C. r.* **176**, 1159). — Viscose Flüssigkeit. Kp: 237°. — Gibt beim Überleiten des Dampfes über Aluminiumoxyd bei 400—410° Kohlenoxyd, Isoamylamin und Isocapronitril, über Nickel bei 360° Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff, Methan, Äthylenkohlenwasserstoffe, Isoamylamin, Isovaleronitril und andere Produkte. Bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 200—210° entstehen Methylisoamylamin und Isoamylamin.

N-Isoamyl-acetamid, Acetylisoamylamin $C_7H_{15}ON = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 184; E I 383). Bei 30-stdg. Erhitzen von Isoamylbromid mit 4 Mol Acetamid im Rohr auf 220° (NICHOLAS, ERICKSON, *Am. Soc.* **48**, 2175; E., *B.* **59**, 2668). — Kp: 232°.

Chloressigsäure-isoamylamid, Chloracetyl-isoamylamin $C_7H_{14}ONCl = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloracetylchlorid und Isoamylamin in Äther (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 351). — Schwer bewegliche, schwach riechende Flüssigkeit. Beginnt bei —15° zu krystallisieren und wird bei 0° wieder flüssig. Kp_{13}: 134—135°.

N-Isoamyl-thioacetamid, Thioacetyl-isoamylamin $C_7H_{15}NS = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CS \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioessigsäure-O-isobutylester und Isoamylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 309; *C.* **1928** I, 683). — Gelbes Öl von eigentümlichem Geruch.

α-Brom-propionsäure-isoamylamid, [α-Brom-propionyl]-isoamylamin $C_8H_{16}ONBr$ $= C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-α-Brom-propionylbromid und Isoamylamin in äther. Lösung (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 353). — Nadeln. F: 24°. Kp_{12}: 138°.

N-Isoamyl-thiopropionamid, Thiopropionyl-isoamylamin $C_8H_{17}NS = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CS\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiopropionsäure-O-isoamylester und Isoamylamin in Äther (SAKURADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 309; *C.* **1928** I, 683). — Gelbe Flüssigkeit.

Isoamylcarbamidsäure-äthylester, Isoamylurethan $C_8H_{17}O_2N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 184). Löslichkeit in Wasser bei 15,5°: FÜHNER, *B.* **57**, 514. Einfluß von „Amylurethan" auf die Membranpotentiale von Kollodium-Membranen: ANSELMINO, *Pflügers Arch. Physiol.* **220**, 634; *C.* **1929** I, 1125.

Isoamylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_8H_{16}O_2NCl = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthylester] und 2 Mol Isoamylamin in Benzol (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 143; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442413; *C.* **1927** II, 636; *Frdl.* **15**, 1703). — Wurde nicht ganz rein erhalten. $Kp_{1,5}$: 106°. — Gibt beim Erwärmen mit 4 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge β-Isoamylamino-äthylalkohol.

N.N'-Diisoamyl-harnstoff $C_{11}H_{24}ON_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ (H 185). *B.* Aus Isoamylamin oder seinem Hydrochlorid und Harnstoff beim Erhitzen auf 160—170° oder beim Kochen in wäßr. Lösung (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **45**, 1819; D., *Pr. nation. Acad. USA.* **11** [1925], 69). — Plättchen (aus Alkohol). F: 37,5° (D., B.).

Isoamylguanidin, Dihydrogalegin $C_6H_{15}N_3 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren von freiem Isoamylamin mit Cyanamid in wäßr. Lösung (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 831) oder mit Salzen des S-Methyl-isothioharnstoffs in Alkohol (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 93, 96) sowie von Salzen des Isoamylamins mit Dinatriumcyanamid in Alkohol (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 479) oder besser mit Mononatriumcyanamid in Wasser oder wäßr. Alkohol (SCHERING-KAHLBAUM, A.G., D.R.P. 494918; *Frdl.* **16**, 2514). Bei der Hydrierung von Galegin-sulfat (S. 673) in Gegenwart von Palladiumchlorid in sehr verd. Salzsäure unter 2 Atm. Druck (B., WH., *Biochem. J.* **17**, 829) oder in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Wasser (SP., PR., *B.* **57**, 478). — Gibt bei der Destillation mit gebranntem Kalk (B., WH.) oder beim Kochen mit Barytwasser (SP., PR.) Isoamylamin und andere Produkte. — Giftwirkung beim Kaninchen: BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 334, 338, 342, 344.

$2C_6H_{15}N_3 + H_2SO_4$ (bei 125° getrocknet). Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 268—170° (Zers.) (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 96), 270° (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 830). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (B., WH.). Gibt die bei Galegin (S. 672) beschriebenen Farbreaktionen mit Nitroprussidnatrium und mit Diacetyl etwas schwächer als Galegin (B., WH.). — $C_6H_{15}N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 75—76° (B., WH.; SCH., K.). Schwer löslich in verd. Salpetersäure, leicht in Wasser und Alkohol (B., WH.). — $C_6H_{15}N_3 + HAuCl_4$. Blättchen. Sintert bei ca. 95°, schmilzt bei 102° (SCH., K.). — $2C_6H_{15}N_3 + H_2PtCl_6$. Nadeln. F: 166—168° (Zers.). (SCH., K.). — Pikrat $C_6H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 172° (B., WH.), 173—174° (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 478; SCH., K.). — Pikrolonat $C_6H_{15}N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 280—282° (SCH., K.).

1-Isoamyl-biguanid, N-Isoamyl-N'-guanyl-guanidin $C_7H_{17}N_5 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylamin mit Cyanguanidin in Wasser bei Gegenwart von Kupfersulfat im Rohr auf 100° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1400). — Wirkung auf den Zuckerstoffwechsel bei Tieren: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 296; *C.* **1929** II, 1938. — $2C_7H_{17}N_5 + H_2SO_4$. Krystalle. F: 168—170° (SL., TSCH.).

N'-Nitro-N-isoamyl-guanidin $C_6H_{14}O_2N_4 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Nitroguanidin mit einer 10%igen wäßrigen Lösung von Isoamylamin auf 60—70° (DAVIS, LUCE, *Am. Soc.* **49**, 2304). — Nadeln. F: 145,5—146,2°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther und kaltem Wasser. — Zersetzt sich langsam in siedendem Wasser. — Löst sich leicht in konz. Schwefelsäure und gibt dann auf Zusatz von Diphenylamin eine blaue Färbung.

Diisoamylcarbamidsäure-chlorid, Chlorameisensäure-diisoamylamid $C_{11}H_{22}ONCl = (C_5H_{11})_2N\cdot COCl$ (E I 383). *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf Diisoamylamin in Benzol, zuletzt in der Wärme (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 204). — Kp_{15}: 136—140°. — Zersetzt sich in kaltem Wasser.

N.N-Diisoamyl-harnstoff $C_{11}H_{24}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot NH_2$ (H 186). *B.* Aus Diisoamylamin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1798). — Oxalat $2C_{11}H_{24}ON_2 + H_2C_2O_4$. F: 101,5—102°. — Pikrat $C_{11}H_{24}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 72,8—73,9°.

Diisoamylcarbamidsäure-azid, Azidoameisensäure-diisoamylamid $C_{11}H_{22}ON_4 = (C_5H_{11})_2N\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Diisoamylcarbamidsäure-chlorid mit Natriumazid in Essigester (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 205). — Kp_{15}: 146—149°. — Liefert beim Erhitzen

in Tetralin auf 160—180° ein in Nadeln krystallisierendes Produkt, das bei 138° schmilzt und vielleicht als ein Biuretderivat der Formel $C_{22}H_{47}O_2N_5$ aufzufassen ist.

Diisoamyldithiocarbamidsäure $C_{11}H_{23}NS_2 = (C_5H_{11})_2N \cdot CS_2H$. *B.* Die Alkalisalze entstehen beim Behandeln von Diisoamylamin mit Schwefelkohlenstoff und Alkalilaugen (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 465). — $Cu(C_{11}H_{22}NS_2)_2$. Schwarze Nadeln. F: 80—82°. — $Co(C_{11}H_{22}NS_2)_2$. Dunkelbraune Krystallmasse. — $Co(C_{11}H_{22}NS_2)_3$. Schwarze Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208°. — $Ni(C_{11}H_{22}NS_2)_2$. Schwarze Krystalle. F: 136—138°.

Isoamylisothiocyanat, Isoamylsenföl $C_6H_{11}NS = C_5H_{11} \cdot N:CS$ (H 186; E I 383). *B.* Aus Isoamylamin in Wasser und Thiophosgen in Chloroform (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 423). — Kp: 183° (korr.).

β-Isoamylimino-buttersäure-äthylester bzw. **β-Isoamylamino-crotonsäure-äthylester** $C_{11}H_{21}O_2N = C_5H_{11} \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_5H_{11} \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetessigester mit wäßr. Isoamylamin-Lösung (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 209). — Kp_{12}: 148—149°. — Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Platin in mit Eisessig neutralisierter alkoholischer Lösung unter 3 Atm. Überdruck β-Isoamyl-amino-buttersäure-äthylester.

N-Nitroso-diisoamylamin, Diisoamylnitrosamin $C_{10}H_{22}ON_2 = (C_5H_{11})_2N \cdot NO$ (H 187). *B.* Beim Erhitzen von Triisoamylamin mit Tetranitromethan in Eisessig + Alkohol im Rohr auf 100° (E. SCHMIDT, SCHUMACHER, *B.* **54**, 1418; SCHM., D. R. P. 370081; *C.* **1923** II, 996; *Frdl.* **14**, 347). — $Kp_{2,5}$: 100—102° (korr.).

2 (oder 3)-Chlor-4-amino-2-methyl-butan, β (oder γ)-Chlor-isoamylamin $C_5H_{12}NCl = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen von γ.γ-Dimethyl-allylamin mit überschüssiger Salzsäure (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 834; vgl. SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 475; SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2273). — Hydrochlorid. Hygroskopisch (B., WH.). — $C_5H_{12}NCl + HAuCl_4$. Plättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 99—101° (B., WH.). Unbeständig. — $2C_5H_{12}NCl + H_2PtCl_6$ (im Vakuum getrocknet). Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 193—195° (B., WH.). Zersetzt sich beim Kochen in wäßr. Lösung. — Pikrat. F: 137—138° (B., WH.).

2 (oder 3)-Brom-4-amino-2-methyl-butan, β (oder γ)-Brom-isoamylamin $C_5H_{12}NBr = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen von γ.γ-Dimethyl-allylamin mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 833). — $C_5H_{12}NBr + HBr$ (im Vakuum bei 78° über Phosphorpentoxyd getrocknet). Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 206°. Das lufttrockne Salz ist unbeständig an der Luft und am Licht und zersetzt sich bei schnellem Erhitzen auf 110°. Verliert leicht 2 Mol Bromwasserstoff.

9. ***Derivate eines Amylamins unbekannter Konstitution.***

α-Thiomalonsäure-α-amylamid $C_8H_{15}O_2NS = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Aufbewahren von Amylaminothioformyl-malonsäure-dimethylester (s. u.) mit kalter 20%iger Natronlauge (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — $NaC_8H_{14}O_2NS$. Sehr hygroskopische Plättchen von bitterem Geschmack. Zersetzt sich bei 156—157°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit alkal. Reaktion, unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Aceton.

Amylaminothioformyl-malonsäure-dimethylester $C_{11}H_{19}O_4NS = C_5H_{11} \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester durch Einw. eines aus „Amylamin" unbekannter Herkunft[1]) erhaltenen Amylsenföls in siedendem Äther (WORRALL, *Am. Soc.* **50**, 1458). — Nadeln. F: 52—53°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalilaugen. — Zersetzt sich vollständig beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Alkalilaugen; bei der Einw. von kalter 20%iger Natronlauge entsteht das Natriumsalz des α-Thiomalonsäure-α-amylamids (s. o.).

6. Amine $C_6H_{15}N$.

1. ***1-Amino-hexan, n-Hexylamin*** $C_6H_{15}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ (H 188; E I 384). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von n-Capronitril mit Natrium und Alkohol vgl. KARRER, SMIRNOFF, *Helv.* **5**, 851. Neben Di- und Tri-n-hexylamin bei der Hydrierung von n-Capronitril in Gegenwart von Nickel bei 200—210° (MAILHE, *A. ch.* [9] **13**, 192) sowie in Gegenwart von Manganoxyd oder Zinkoxyd bei ca. 500° (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 244). Zur Bildung aus Önanthamid und alkal. Hypobromit-Lösung vgl. HOOGEVEEN, *R.* **46**, 918. —

[1]) Es ist nicht zu entscheiden, ob das Ausgangsmaterial aus Gärungsamylalkohol oder aus Chlorierungsprodukten des Petroleumpentans hergestellt wurde. Vgl. a. E II **2**, 144 Anm.

Kp: 129° (Hoo.). Verbrennungswärme von flüssigem n-Hexylamin bei konstantem Volumen: 1020,4 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143** [1906], 747; *A. ch.* [8] **10** [1907], 408). n_D^{17}: 1,4255 (Hoo.). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 225. — $C_6H_{15}N + HCl$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **68**, 192. D: 0,951. — $C_6H_{15}N + HBr$. Röntgenogramm: HE. D: 1,235. — $C_6H_{15}N + HI$. Röntgenogramm: HE. D: 1,54. — $2C_6H_{15}N + H_2PtCl_6$. Hellorangegelbe Schuppen (aus sehr verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser (KARRER, SMIRNOFF, *Helv.* **5**, 844, 849). — Pikrolonat. F: 188—189° (K., SM., *Helv.* **5**, 851).

Trimethyl-n-hexyl-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 384). Mechanismus des thermischen Zerfalls: INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 3126, 3127; vgl. a. HANHART, I., *Soc.* **1927**, 997.

Di-n-hexylamin $C_{12}H_{27}N = (CH_3\cdot[CH_2]_5)_2NH$ (E I 384). *B.* Neben Mono- und Tri-n-hexylamin bei der Hydrierung von n-Capronitril in Gegenwart von Nickel bei 200—210° (MAILHE, *A. ch.* [9] **13**, 192) sowie in Gegenwart von Manganoxyd oder Zinkoxyd bei ca. 500° (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 244).

Tri-n-hexylamin $C_{18}H_{39}N = (CH_3\cdot[CH_2]_5)_3N$ (H 188; E I 384). *B.* Neben Mono- und Di-n-hexylamin bei der Hydrierung von n-Capronitril in Gegenwart von Nickel bei 200—210° (MAILHE, *A. ch.* [9] **13**, 192) sowie in Gegenwart von Manganoxyd oder Zinkoxyd bei ca. 500° (SABATIER, FERNANDEZ, *C. r.* **185**, 244). — Kp: 263—265° (M.).

n-Hexylguanidin $C_7H_{17}N_3 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren von n-Hexylamin-sulfat mit Mononatriumcyanamid in alkoh. Lösung oder mit Monokaliumcyanamid in Wasser (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 494918; *Frdl.* **16**, 2514). — Sulfat. F: 255°.

n-Hexylisothiocyanat, n-Hexylsenföl $C_7H_{13}NS = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot N:CS$ (H 189). *B.* Aus n-Hexylamin in Wasser und Thiophosgen in Chloroform (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 423). — Gelbes Öl. Kp: 210° (korr.).

6-Brom-1-amino-hexan, ζ-Brom-n-hexylamin $C_6H_{14}NBr = CH_2Br\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$ (H 189). *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von Phosphortribromid auf ζ-Oxy-n-hexylamin (TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 72, 74; *C.* **1928** II, 48). — Kp_{761}: 154° bis 155°; Kp_{22}: 26—27° (T.). — Geschwindigkeit der Umwandlung in Hexamethylenimin-hydrobromid in wäßr. Lösung bei 25°: FREUNDLICH, KROEPELIN, *Ph. Ch.* **122**, 44. Gibt beim Erwärmen mit gesättigter Kalilauge auf dem Wasserbad Hexamethylenimin (T.; vgl. indessen MÜLLER, KRAUSS, *M.* **61** [1932], 220, 225); v. BRAUN, GOLL (*B.* **60**, 1533) erhielten bei Anwendung größerer Mengen ζ-Brom-n-hexylamin unter nicht genau angegebenen Reaktionsbedingungen N-ω-Hexenyl-hexamethylendiamin, Hexamethylenimin und eine Verbindung $(C_6H_{13}N)_x$ (s. u.). — $C_6H_{14}NBr + HBr$. F: 89—90° (T.). — Pikrat. F: 126—127° (T.).

Verbindung $(C_6H_{13}N)_x$ (H 189). *B.* Entsteht unter nicht genau angegebenen Reaktionsbedingungen auch bei der Einw. von Alkalilauge auf ζ-Brom-n-hexylamin (v. BRAUN, GOLL, *B.* **60**, 1533).

2. ***3-Amino-hexan, Hexyl-(3)-amin*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3-Diäthylamino-hexan, Diäthyl-hexyl-(3)-amin $C_{10}H_{23}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von inakt. α-Diäthylamino-valeronitril mit Äthylmagnesiumbromid (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 477; *Bl. Acad. Belgique* [5] **10**, 139; *C.* **1924** II, 336). — Kp_{772}: 174°. D_4^{20}: 0,7736. n_D^{20}: 1,4245.

3. ***1-Amino-2-methyl-pentan, β-Methyl-pentylamin*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Reduktion von linksdrehendem Methylpropylacetonitril mit Natrium und siedendem Alkohol (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **84**, 577, 599). — Kp_4: 28—30°. D^{25}: 0,763. $[\alpha]_D^{25}$: +3,8° (unverd.), +2,9° (50%iger Alkohol; c = 17), +4,1° (Äther; c = 13). — Liefert bei der Einw. von Nitrosylchlorid in Äther inakt. 1-Chlor-2-methyl-pentan. Beim Behandeln einer Lösung von rechtsdrehendem 1-Amino-2-methyl-pentan in konz. Bromwasserstoffsäure mit Brom bei 0° und Einleiten von Stickoxyden in die Lösung erhält man linksdrehendes 1-Brom-2-methyl-pentan. — $C_6H_{15}N + HCl$. $[\alpha]_D^{25}$: +1,5° (50%iger Alkohol; c = 12).

4. ***2-Amino-2-methyl-pentan, α.α-Dimethyl-butylamin*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ (H 191). *B.* Aus α.α-Dimethyl-n-valeramid durch Hofmannschen Abbau (MONTAGNE, *C. r.* **183**, 217). Aus N.N'-Bis-[α.α-dimethyl-butyl]-harnstoff beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk auf 200° (M., *A. ch.* [10] **13**, 118). — Kp: 101—103°. — Nimmt an der Luft leicht Kohlendioxyd auf. — $2C_6H_{15}N + H_2PtCl_6$. F: 205° (Zers.). — Pikrat $C_6H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 166°.

2-Dimethylamino-2-methyl-pentan, Dimethyl-[α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_8H_{19}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Dimethylamino-isobutyronitril mit Propylmagnesiumbromid in Äther (VELGHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 307; *C.* **1926**,

876). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf N.N-Dimethyl-butyramid in siedendem Dipropyläther (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 70, 97; vgl. M., *C. r.* **183**, 218; **186**, 876). — Kp: 138—139° (V.); Kp_{760}: 140—142° (M., *C. r.* **183**, 218; *A. ch.* [10] **13**, 72). D_4^{20}: 0,7950 (V.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (V.). — $C_8H_{19}N + HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln. F: 103° (M., *C. r.* **183**, 218; *A. ch.* [10] **13**, 73). — $2C_8H_{19}N + H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. F: 230° (Zers.) (V.; vgl. M., *C. r.* **183**, 218; *A. ch.* [10] **13**, 73). — Pikrat $C_8H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 214° (M., *C. r.* **183**, 218; vgl. M., *A. ch.* [10] **13**, 73).

2-Diäthylamino-2-methyl-pentan, Diäthyl-[α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_{10}H_{23}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht N.N-Diäthyl-butyramid mit Methylmagnesiumjodid in Benzol und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser oder destilliert es unter vermindertem Druck bei ca. 140° (MONTAGNE, *C. r.* **183**, 218; **186**, 875; *A. ch.* [10] **13**, 64, 65). Bei der Äthylierung von α.α-Dimethyl-butylamin mit Äthyljodid in siedendem Alkohol, neben anderen Produkten (M., *A. ch.* [10] **13**, 119). — Kp_{760}: 171—172°; Kp_{24}: 70°; Kp_{14}: 60°. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 200—215° oder besser des Hydrobromids auf 190—195° erhält man 2-Methyl-penten-(2) und salzsaures bzw. bromwasserstoffsaures Diäthylamin. — $C_{10}H_{23}N + HAuCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 82°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $2C_{10}H_{23}N + H_2PtCl_6$. Prismen. F: 207°. — Pikrat $C_{10}H_{23}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 124°.

N-Äthyl-N-[α.α-dimethyl-butyl]-acetamid $C_{10}H_{21}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α.α-Dimethyl-butylamin durch Behandlung mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge und nachfolgende Acetylierung (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 120). — Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Kp_{30}: 123°.

N.N'-Bis-[α.α-dimethyl-butyl]-harnstoff $C_{13}H_{28}ON_2 = [C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Behandeln von α.α-Dimethyl-n-valeramid mit Brom und verd. Kalilauge in der Kälte und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 30%iger Kalilauge auf ca. 65° (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 116). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk auf ca. 200° α.α-Dimethyl-butylamin.

5. ***4-Amino-2-methyl-pentan, α.γ-Dimethyl-butylamin, α-Methyl-isoamylamin*** $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ (H 191). *B.* Bei der Hydrierung von Methylisobutylketazin in Gegenwart von Nickel bei 180—200°, neben Bis-[α.γ-dimethyl-butyl]-amin (MAILHE, *C. r.* **172**, 693; *Bl.* [4] **29**, 222). — Kp: 108—110°. — Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an.

Bis-[α.γ-dimethyl-butyl]-amin, Bis-[α-methyl-isoamyl]-amin $C_{12}H_{27}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)]_2NH$. *B.* Bei der Hydrierung von Methylisobutylketazin in Gegenwart von Nickel bei 180—200°, neben α.γ-Dimethyl-butylamin (MAILHE, *C. r.* **172**, 693; *Bl.* [4] **29**, 222). — Kp: 208—210°.

6. ***5-Amino-2-methyl-pentan, δ-Methyl-pentylamin, Isohexylamin*** $C_6H_{15}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 191; E I 385). E: —94,4° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 69; *C.* **1921** III, 288). Kp_{760}: 123,9 ± 0,15° (T.). — Fällungsreaktionen mit verschiedenen Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, 2. Heft, S. 174; *C.* **1926** II, 470. — Insecticide Wirkung: YAMAMOTO, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **3**, 222; *C.* **1926** I, 693.

5-Diäthylamino-2-methyl-pentan, Diäthylisohexylamin $C_{10}H_{23}N = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isoamylmagnesiumbromid auf [Diäthylamino-methyl]-butyl-äther in Äther (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **123**, 541). — Kp: 172°. — Chloroplatinat. Hellorangefarbene Prismen (aus Methanol). F: 101°. Ziemlich leicht löslich in Methanol.

Diisohexylamin $C_{12}H_{27}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2]_2NH$ (H 192). *B.* Bei der Hydrierung von Isoamylcyanid (dargestellt aus Gärungsamylalkohol) in Gegenwart von Nickel in Alkohol + Essigester + Wasser (RUPE, GLENZ, *Helv.* **5**, 940). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{12}: 109—115°. Mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig. — Gibt ein aromatisch riechendes, öliges Nitrosamin. — $C_{12}H_{27}N + HCl$. Blättchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

7. ***1-Amino-3-methyl-pentan, γ-Methyl-pentylamin*** $C_6H_{15}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Behandeln von akt. Amylcyanid (E II **2**, 291) mit Natrium und Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (RUPE, *A.* **436**, 189, 191, 201). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp: 120—124°. D_4^{20}: 0,7648. $[\alpha]_D$: +0,86°. Rotationsdispersion: R.

8. ***3-Amino-3-methyl-pentan*** $C_6H_{15}N = (CH_3\cdot CH_2)_2C(CH_3)\cdot NH_2$.

3-Dimethylamino-3-methyl-pentan $C_8H_{19}N = (C_2H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf α-Dimethylamino-α-methyl-butyronitril (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 265; *C.* **1926** I, 875). — Kp_{769}: 146°. D_4^{20}: 0,7830. n_D^{20}: 1,4306. Schwer löslich in Wasser. Kann mit Methylorange titriert werden. — $2C_8H_{19}N + H_2PtCl_6$. Beginnt bei 210° zu verkohlen.

9. ***3¹-Amino-3-methyl-pentan, β-Äthyl-butylamin*** $C_6H_{15}N = (CH_3\cdot CH_2)_2CH\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Trimethyl-[β-äthyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}ON = (C_2H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid und Silberoxyd auf β-Äthyl-butylamin (H 192) in feuchtem Äther (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1017). — Gibt bei der Destillation in wäßr. Lösung Trimethylamin, Methanol und einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12}.

10. ***3-Amino-2.2-dimethyl-butan, α.β.β-Trimethyl-propylamin*** $C_6H_{15}N = (CH_3)_3C\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

3-Thioureido-2.2-dimethyl-butan, [α.β.β-Trimethyl-propyl]-thioharnstoff, „Pinakolylthiocarbamid" $C_7H_{16}N_2S = (CH_3)_3C\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. Reaktion mit Chlorpikrin: RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 326. [PALLUTZ]

7. Amine $C_7H_{17}N$.

1. ***1-Amino-heptan, n-Heptylamin*** $C_7H_{17}N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot NH_2$ (H 193, E I 385). *B.* Durch längeres Erhitzen von n-Heptylbromid mit alkoh. Ammoniak auf 100° (HENDRICKS, *Z. Kr.* **68**, 189). Durch Schütteln einer Lösung von 1 Mol Önanthol in 1 Mol 7—8%igem alkoholischem Ammoniak mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unter gewöhnlichem Druck (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226). Zur Bildung durch Reduktion der alkoh. Lösungen von Önanthaldoxim oder Önantholphenylhydrazon mit amalgamiertem Aluminium vgl. MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1040; Ж. **57**, 230, 232; **61**, 1313. In geringer Menge bei der Reduktion von Önanthsäurenitril mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 340° (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **23** [1918], 19; MAI., BELLEGARDE, *Bl.* [4] **25** [1919], 591; MAI., *A. ch.* [9] **13**, 203). — *Darst.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf Önanthaldoxim in der Siedehitze (LYCAN, PUNTAMBEKER, MARVEL, *Org. Synth.* **11** [1931], 58). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1176,9 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143**, 747; *A. ch.* [8] **10**, 408). Verteilung zwischen Wasser und Äther und zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 225, 626. — Gibt in wäßr. Lösung mit zahlreichen Metallsalzen Niederschläge (E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, S. 174; *C.* **1926** II, 470).

$C_7H_{17}N + HCl$. Röntgenogramm: HENDRICKS, *Z. Kr.* **68**, 190. D: 0,940. — $C_7H_{17}N + HI$. Röntgenogramm: HE. D: 1,45. — Pikrat $C_7H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 124—125° (RIES, *Z. Kr.* **55**, 465), 124,2° (WALDEN, ULICH, BIRR, *Ph. Ch.* **130**, 501).

Trimethyl-n-heptyl-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}ON = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 385). Über die Bildung von Hepten bei der thermischen Zersetzung der freien Base und des Jodids vgl. INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 3126.

Dibutyl-n-heptyl-amin $C_{15}H_{33}N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Dibutylamin und n-Heptylbromid in Benzol im Rohr auf 100° (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2698). — Kp_7: 119—120°. D_0^0: 0,8088. n_D^{15}: 1,4389.

Tributyl-n-heptyl-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{43}ON = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot N([CH_2]_3\cdot CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Erhitzen von Dibutyl-n-heptylamin und Butyljodid oder von Tributylamin und n-Heptyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2697). — Das Jodid liefert mit Lithiumbutyl in Petroläther bei Zimmertemperatur Dibutyl-n-heptyl-amin (H., M., *Am. Soc.* **48**, 2695). — Jodid $C_{19}H_{42}N\cdot I$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Essigester und Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

Di-n-heptylamin $C_{14}H_{31}N = (CH_3\cdot[CH_2]_6)_2NH$ (H 193). *B.* Durch längeres Erwärmen von n-Heptylamin mit n-Heptyljodid in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (MAZUREWITSCH, Ж. **61**, 1313). Durch Hydrieren von Önanthaldehyd oder Önanthaldoxim in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1456). — $C_{14}H_{31}N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 250° (SK., K.). Ist entgegen den Angaben von MAILHE (*C. r.* **140**, 1692) nicht hygroskopisch. — Oxalat $C_{14}H_{31}N + C_2H_2O_4$. Schuppen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 204—207° (MAZ.).

Malonsäure-bis-n-heptylamid, N.N'-Di-n-heptyl-malonamid $C_{17}H_{34}O_2N_2 = (CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Aus Malonester und n-Heptylamin im Rohr zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 125—130° (NAIK, BHAT, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 528; *C.*

1928 I, 1759). — Krystalle (aus Benzol). F: 132°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Aceton, Essigsäure, Äthylacetat, Benzol, Nitrobenzol und Toluol, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Petroläther, unlöslich im Wasser. — Gibt mit Dischwefeldichlorid in siedendem Benzol eine Verbindung $C_{17}H_{32}O_2N_2S_2$ (Krystalle aus Alkohol; F: 125°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln) (N., BH.).

n-Heptyl-thioharnstoff $C_8H_{18}N_2S = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus n-Heptylsenföl durch Behandeln mit alkoh. Ammoniak (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 423). — Prismen. F: 90°.

4-n-Heptyl-thiosemicarbazid $C_8H_{19}N_3S = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen von 4-n-Heptyl-1-isopropyliden-thiosemicarbazid mit 6%iger Salzsäure (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2533). — Tafeln (aus Petroläther). F: 54—55°. — $C_8H_{19}N_3S + HCl$. Blättchen (aus Petroläther + etwas Alkohol). F: 135—136°. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

Aceton-[4-n-heptyl-thiosemicarbazon] $C_{11}H_{23}N_3S = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Aceton-thiosemicarbazon mit n-Heptylamin in Toluol auf 125—130° (BAIRD, BURNS, WILSON, *Soc.* **1927**, 2533). — Tafeln (aus Petroläther). F: 75°. Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Benzol, ziemlich schwer in anderen organischen Lösungsmitteln.

n-Heptylisothiocyanat, n-Heptylsenföl $C_8H_{15}NS = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot N:CS$ (H 194). *B.* Durch Behandeln von n-Heptylamin in Wasser mit einer Lösung von Thiophosgen in Chloroform (DYSON, HUNTER, *R.* **45**, 423). — Kp: 241° (korr.).

7-Brom-1-amino-heptan, η-Brom-n-heptylamin $C_7H_{16}NBr = CH_2Br\cdot[CH_2]_6\cdot NH_2$ (H 194). *B.* Durch Einw. von Phosphortribromid auf η-Oxy-n-heptylamin (TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 94; *C.* **1928** II, 1328). — Kp_{762}: 161—163°; Kp_{23}: 29—30° (TA.). — Einw. von Natronlauge: TA.; vgl. indessen A. MÜLLER, BLEIER, *M.* **56** [1930], 392; M., KRAUSS, *M.* **61** [1933], 220. — Hydrobromid. F: 84—85° (TA.). — Pikrat. F: 102—103° (TA.).

2. ***4-Amino-heptan, Heptyl-(4)-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH_2$ (H 195, E I 385). *B.* Aus Dipropylketazin bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam (MAZUREWITSCH, *Bl.* [4] **37**, 1163; Ж. **57**, 244) oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 170° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1266; *Bl.* [4] **27**, 546). — Kp: 135—136° (MAI.). — Hydrochlorid. Krystalle (MAI.). — Oxalat $2C_7H_{17}N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol) (MAZ.).

3. ***1-Amino-2-methyl-hexan, β-Methyl-n-hexylamin*** $C_7H_{17}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Linksdrehende Form. *B.* Bei der Reduktion von rechtsdrehendem Methylbutylessigsäurenitril mit Natrium und siedendem Alkohol (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **84**, 583). — Kp_{15}: 49—54°. $[\alpha]_D^{25}$: —3,5° (Äther; c = 10). — $C_7H_{17}N + HCl$. $[\alpha]_D^{25}$: —2,4° (Wasser; c = 15).

4. ***5-Amino-2-methyl-hexan, [α.δ-Dimethyl-pentyl]-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus Methylisoamylketazin bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 190—200°, neben Bis-[α.δ-dimethyl-pentyl]-amin (MAILHE, *C. r.* **172**, 694; *Bl.* [4] **29**, 222). — Kp: 137°.

Bis-[α.δ-dimethyl-pentyl]-amin, Bis-[α-methyl-isohexyl]-amin $C_{14}H_{31}N = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)]_2NH$. Bildung siehe im vorangehenden Artikel. — Kp: 240° (MAILHE, *C. r.* **172**, 694; *Bl.* [4] **29**, 223).

5. ***1-Amino-3-methyl-hexan, γ-Methyl-n-hexylamin*** $C_7H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von β-Methyl-n-capronsäurenitril mit Natrium und Alkohol (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 497; *C.* **1925** I, 358). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp_{756}: 148—149°. D_4^{20}: 0,7787. n_D^{20}: 1,4257.

Oxalsäure-bis-[γ-methyl-n-hexylamid], N.N'-Bis-[γ-methyl-n-hexyl]-oxamid $C_{16}H_{32}O_2N_2 = [C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO-]_2$. F: 91—92° (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 497; *C.* **1925** I, 358).

6. ***3-Amino-3-methyl-hexan, α-Methyl-α-äthyl-butylamin*** $C_7H_{17}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus [α-Methyl-α-äthyl-butyl]-isocyanat beim Behandeln mit kalter konzentrierter Salzsäure (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 124, 127). — Flüssigkeit. Kp: 131—132°. — Pikrat. F: 155°.

3-Dimethylamino-3-methyl-hexan $C_9H_{21}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Amino-3-methyl-hexan mit Methyljodid in absol. Alkohol (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 129). Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf N.N-Dimethyl-butyramid in Dipropyläther bei Anwesenheit von überschüssigem Methyljodid (M., *C. r.* **186**, 876; *A. ch.* [10] **13**, 62, 69, 97, 129). — Kp: 163—164°. — Thermische

Zersetzung des Hydrochlorids: M. — $C_9H_{21}N + HAuCl_4$. Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 121—122°. Schwer löslich in verd. Salzsäure. — $2C_9H_{21}N + H_2PtCl_6$. Schwärzt sich bei 230°. — Pikrat. F: 153—154°.

3-Diäthylamino-3-methyl-hexan $C_{11}H_{25}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Amino-3-methyl-hexan und Äthyljodid in absol. Alkohol (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 128). Aus α-Methyl-α-äthyl-n-valeramid durch Hofmannschen Abbau und nachfolgende Äthylierung des erhaltenen 3-Amino-3-methyl-hexans (M., *C. r.* **186**, 876). Aus N.N-Diäthyl-butyramid durch Einw. von Methylmagnesiumjodid und Methyljodid in heißem Benzol oder Toluol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser oder Destillation (M., *C. r.* **186**, 875; *A. ch.* [10] **13**, 81; vgl. a. *C. r.* **183**, 218). — Flüssigkeit. Kp: 192° bis 193°; Kp_{20}: 84°; Kp_{16}: 81°. Nicht mit Alkohol mischbar. — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich von ca. 165° an und zerfällt beim Erhitzen auf 175—185° in 3-Methyl-hexen-(2) und Diäthylaminhydrochlorid (M., *A. ch.* [10] **13**, 86). — $C_{11}H_{25}N + HClO_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 154° (Maquennescher Block). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{25}N + HAuCl_4$. Goldgelbe Plättchen (aus alkoh. Salzsäure). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{25}N + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus starker wäßriger Essigsäure). F: 199° (Zers.). — Pikrat. F: 78—79°.

[α-Methyl-α-äthyl-butyl]-harnstoff, [3-Methyl-hexyl-(3)]-harnstoff $C_8H_{18}ON_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [α-Methyl-α-äthyl-butyl]-isocyanat beim Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 125). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

N.N'-Bis-[α-methyl-α-äthyl-butyl]-harnstoff, N.N'-Bis-[3-methyl-hexyl-(3)]-harnstoff $C_{15}H_{32}ON_2 = [C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot NH]_2CO$. *B.* Neben viel [α-Methyl-α-äthyl-butyl]-isocyanat durch aufeinanderfolgende Einw. von 1 Mol Brom und 2 Mol 10%iger Kalilauge auf Methyläthylpropylacetamid und Eintragen des Reaktionsgemisches in siedende 30%ige Kalilauge (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 122, 126). Aus 3-Amino-3-methyl-hexan durch Einw. von [α-Methyl-α-äthyl-butyl]-isocyanat (M., *A. ch.* [10] **13**, 127). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182—183° (Maquennescher Block). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol in der Wärme, unlöslich in Wasser.

[α-Methyl-α-äthyl-butyl]-isocyanat, [3-Methyl-hexyl-(3)]-isocyanat $C_8H_{15}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot N{:}CO$. *B.* Aus Methyläthylpropylacetamid durch Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung in der Kälte oder bei aufeinanderfolgender Einw. von 1 Mol Brom und 2 Mol 10%iger Kalilauge (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 122, 123). — Ziemlich bewegliche Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch. Kp: 160—161°. Ziemlich beständig gegen siedende alkoholische Kalilauge. — Beim Behandeln mit kalter konzentrierter Salzsäure erhält man 3-Amino-3-methyl-hexan-hydrochlorid, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 3-Chlor-3-methyl-hexan. Bei der Einw. von überschüssigem konzentriertem wäßrigem Ammoniak entsteht [α-Methyl-α-äthyl-butyl]-harnstoff.

7. ***6-Amino-3-methyl-hexan, δ-Methyl-n-hexylamin*** $C_7H_{17}N = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von γ-Methyl-capronsäurenitril mit Natrium und Alkohol (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 503; *C.* **1925** I, 358). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 152—153°. D_4^{20}: 0,7802. n_D^{20}: 1,4238. Schwer löslich in Wasser. — Geht an der Luft unter Absorption von Kohlendioxyd in eine feste Verbindung über.

Oxalsäure-bis-[δ-methyl-n-hexylamid], N.N'-Bis-[δ-methyl-n-hexyl]-oxamid $C_{16}H_{32}O_2N_2 = [C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus δ-Methyl-n-hexylamin und Oxalsäurediäthylester (DEWAEL, WECKERING, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 503; *C.* **1925** I, 358). — Nadeln. F: 73,5°.

8. ***3-Amino-3-äthyl-pentan, [Triäthyl-methyl]-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3\cdot CH_2)_3C\cdot NH_2$.

3-Diäthylamino-3-äthyl-pentan, Diäthyl-[triäthyl-methyl]-amin $C_{11}H_{25}N = (C_2H_5)_3C\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-propionamid bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther oder Benzol und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 48). — Sehr bewegliche Flüssigkeit. Kp_{13}: 81—82,5°. — Hydrochlorid. — Krystalle. $C_{11}H_{25}N + HClO_4$. Krystalle (aus Wasser). F: ca. 180° (Zers.). — $C_{11}H_{25}N + HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 138°. Leicht löslich in warmer alkoholischer Salzsäure. — Pikrat. F: 96°.

9. ***3-Amino-2.4-dimethyl-pentan, [Diisopropyl-methyl]-amin*** $C_7H_{17}N = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Diisopropylketazin mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 170—180° (MAILHE, *C. r.* **170**, 1266; *Bl.* [4] **27**, 545). — Kp: 125—127°.

8. Amine $C_8H_{19}N$.

1. ***1-Amino-octan, n-Octylamin*** $C_8H_{19}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot NH_2$ (H 196, E I 386). *B.* Beim Hydrieren von n-Heptylcyanid in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei 110—130° unter Druck, neben Di-n-octylamin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1993). — Kp_{14}: 72—73°. — Hydrochlorid. F: 198°.

Trimethyl-n-octyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 387). Über die Bildung von Octen bei der thermischen Zersetzung der freien Base und des Jodids vgl. INGOLD, VASS, *Soc.* **1928**, 3126.

Di-n-octylamin $C_{16}H_{35}N = (CH_3\cdot[CH_2]_7)_2NH$ (H 196). *B.* Beim Hydrieren von n-Heptylcyanid in Gegenwart von Nickel in Tetralin oder Dekalin bei 110—130° unter Druck, neben n-Octylamin (v. BRAUN, BLESSING, ZOBEL, *B.* **56**, 1993). — Kp_{14}: 175°. — Hydrochlorid. F: 238°.

2. ***2-Amino-octan, Octyl-(2)-amin, α-Methyl-n-heptylamin*** $C_8H_{19}N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ (H 196). *B.* Durch Schütteln einer Lösung von Methylhexylketon in überschüssigem 7—8%igem alkoholischem Ammoniak mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unter gewöhnlichem Druck (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226).

3. ***4-Aminomethyl-heptan, β-Propyl-pentylamin*** $C_8H_{19}N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 197). *B.* Bei der Reduktion von Dipropylacetonitril mit Natrium in absol. Alkohol (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1018). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Silberoxyd in Äther Trimethyl-[β-propyl-pentyl]-ammoniumhydroxyd.

4-[Dimethylamino-methyl]-heptan-hydroxymethylat, Trimethyl-[β-propyl-pentyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von β-Propyl-pentylamin mit Methyljodid und Silberoxyd in Äther (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1018). — Gibt bei der Destillation Methanol, Trimethylamin und ein Olefin.

4. ***3-Amino-3-äthyl-hexan, α.α-Diäthyl-butylamin*** $C_8H_{19}N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(NH_2)(CH_2\cdot CH_3)_2$.

3-Dimethylamino-3-äthyl-hexan, Dimethyl-[α.α-diäthyl-butyl]-amin $C_{10}H_{23}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-butyramid durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 60). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 73—74°. Mit Alkohol mischbar. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 190° entstehen 3-Äthyl-hexen-(2) und Dimethylaminhydrochlorid. — Pikrat. F: 137°.

3-Diäthylamino-3-äthyl-hexan, Diäthyl-[α.α-diäthyl-butyl]-amin $C_{12}H_{27}N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-butyramid durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther oder Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 53; *C. r.* **183**, 218). — Flüssigkeit. Kp_{18}: 98°; Kp_{10}: 88—89°. Nicht mit Alkohol mischbar. Stark basisch. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 140—150° erfolgt Zerfall in Diäthylaminhydrochlorid und 3-Äthyl-hexen-(2) (M., *A. ch.* [10] **13**, 46, 58). — Perchlorat. F: 195° (Maquennescher Block). — $C_{12}H_{27}N + HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 124° (M.). — $2C_{12}H_{27}N + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 175°. — Pikrat. F: 97°.

5. ***1-Amino-2.2-dimethyl-hexan, β.β-Dimethyl-n-hexylamin*** $C_8H_{19}N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von α.α-Dimethyl-n-capronsäureamid mit Natrium und absol. Alkohol (BLONDEAU, *Bl.* [4] **43**, 345). — Kp_{24}: 63—65°. — $2C_8H_{19}N + H_2PtCl_6$.

6. ***3-Amino-2.5-dimethyl-hexan, α-Isopropyl-isoamylamin*** $C_8H_{19}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylisobutylketazin bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180—190°, neben Bis-[α-isopropyl-isoamyl]-amin (MAILHE, *C. r.* **172**, 694; *Bl.* [4] **29**, 223). — Kp: 145—148°.

Bis-[α-isopropyl-isoamyl]-amin $C_{16}H_{35}N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot NH\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylisobutylketazin bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180—190°, neben α-Isopropyl-isoamylamin (MAILHE, *C. r.* **172**, 694; *Bl.* [4] **29**, 223). — Kp: 245°. Riecht krautartig.

9. Amine $C_9H_{21}N$.

1. ***1-Amino-nonan, n-Nonylamin*** $C_9H_{21}N = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot NH_2$ (H 198; E I 387). *B.* Zur Bildung aus dem Oxim der ϑ-Oxo-stearinsäure vgl. G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2207.

2. ***4-[α-Amino-äthyl]-heptan, α-Methyl-β-propyl-pentylamin*** $C_9H_{21}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von α.α-Dipropyl-acetessigsäure-äthylester-oxim mit Natrium in Alkohol (BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 369). — $2C_9H_{21}N + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen.

3. ***4-Amino-2.6-dimethyl-heptan, [Diisobutyl-methyl]-amin*** $C_9H_{21}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot NH_2$ (H 199, E I 387). *B.* Aus Diisobutylketazin und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 215—230°, neben viel Bis-[diisobutyl-methyl]-amin (MAILHE, *C. r.* **170**, 1266; *Bl.* [4] **27**, 546). — Kp: 175—177°.

4-Diäthylamino-2.6-dimethyl-heptan, Diäthyl-[diisobutyl-methyl]-amin $C_{13}H_{29}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Ameisensäure-diäthylamid und Isobutylmagnesiumbromid in Äther (MAXIM, *Bl.* [4] **41**, 812). — Kp_{760}: 206°; Kp_{19}: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Pikrat. F: 89—90°.

Bis-[diisobutyl-methyl]-amin, α.α'-Diisobutyl-diisoamylamin $C_{18}H_{39}N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CH \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ (E I 387). *B.* Aus Diisobutylketazin und Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 215—230°, neben wenig 4-Amino-2.6-dimethylheptan (MAILHE, *C. r.* **170**, 1267; *Bl.* [4] **27**, 546). — Kp: 255—260°. — Hydrochlorid. Krystalle.

10. Amine $C_{10}H_{23}N$.

1. ***1-Amino-decan, n-Decylamin*** $C_{10}H_{23}N = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-decan, Dimethyl-n-decylamin $C_{12}H_{27}N = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethyl-n-decyl-ammoniumhydroxyd bei der Destillation (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 131). — Kp: 233—235°. — Hydrochlorid. F: 183°. Leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat ist ölig.

Trimethyl-n-decyl-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot N(CH_3)_3OH$. Thermische Zersetzung in verdünnter wäßriger Lösung und ihre Beeinflussung durch Kohlendioxyd, Kalilauge und Glycerin: v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 126, 128, 130, 136. Bei der Destillation entstehen Dimethyl-n-decylamin und α-Decylen sowie wenig n-Decylalkohol (v. B., T., W.). — Jodid. F: 191° (v. B., T., W., *A.* **472**, 131).

2. ***1-Amino-2-methyl-nonan, β-Methyl-n-nonylamin*** $C_{10}H_{23}N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Reduktion von linksdrehendem Methyl-n-heptyl-acetonitril mit Natrium und Alkohol in Toluol (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **84**, 588). — $[\alpha]_D^{25}$: +10,3° (Alkohol; c = 5). — Hydrobromid. $[\alpha]_D^{25}$: +5,9° (75%iger Alkohol; c = 12).

b) Linksdrehende Form. *B.* Bei der Reduktion von rechtsdrehendem Methyl-n-heptyl-acetonitril mit Natrium und Alkohol in Toluol (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **84**, 587). — Kp_{25}: 103—105°. $[\alpha]_D^{25}$: —3,4° (unverd.), —2,8° (75%iger Alkohol; c = 18), —3,4° (Äther; c = 16). — Gibt bei Einw. von Natriumnitrit und rauchender Bromwasserstoffsäure rechtsdrehendes 1-Brom-2-methyl-nonan. — $C_{10}H_{23}N + HBr$. Krystalle. $[\alpha]_D^{25}$: —4,6° (75%iger Alkohol; c = 14).

3. ***4-Amino-4-methyl-nonan, α-Methyl-α-propyl-n-hexylamin*** $C_{10}H_{23}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

4-Diäthylamino-4-methyl-nonan $C_{14}H_{31}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid und Butylbromid oder -jodid auf N.N-Diäthyl-butyramid in siedendem Benzol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (MONTAGNE, *C. r.* **187**, 129; *A. ch.* [10] **13**, 103). — Wenig bewegliche Flüssigkeit. Kp_{24}: 132°; Kp_{20}: 128—129°. Nicht mischbar mit Alkohol. — Das Hydrochlorid zersetzt sich von ca. 170° an und zerfällt beim Erhitzen auf 190° in Diäthylaminhydrochlorid und 4-Methyl-nonen-(3 oder 4). — $C_{14}H_{31}N + HAuCl_4$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 54°. — Pikrat. F: 77—79°.

4. ***4-Aminomethyl-nonan, β-Propyl-n-heptylamin*** $C_{10}H_{23}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

4-[Dimethylamino-methyl]-nonan $C_{12}H_{27}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus „Trimethylisodecylammoniumbromid“ (S. 657) durch Behandeln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung und nachfolgende Vakuumdestillation, neben 4-Methylen-nonan (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1079). — Unangenehm ammoniakähnlich riechendes Öl. Kp_{11}: 88—89°. Schwer löslich in Wasser.

4-[Dimethylamino-methyl]-nonan-hydroxymethylat, „Trimethylisodecylammoniumhydroxyd“ $C_{13}H_{31}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. —

Bromid $C_{13}H_{30}N\cdot Br$. *B.* Aus linksdrehendem 4-Brommethyl-nonan beim Erhitzen mit Trimethylamin in absol. Alkohol im Rohr auf 85—95° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1078). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 167—170°. $[\alpha]_D$: +1,4° (Wasser; c = 17). Durch Behandeln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung und nachfolgende Vakuumdestillation erhält man 4-Methylen-nonan und 4-[Dimethylamino-methyl]-nonan.

5. ***8-Amino-2.6-dimethyl-octan, γ.η-Dimethyl-n-octylamin*** $C_{10}H_{23}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

a) ***Rechtsdrehendes 8-Amino-2.6-dimethyl-octan, „Dihydromenthonylamin"*** (E I 387). *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Hydrieren einer wäßr. Lösung von Menthonylamin-hydrochlorid in Gegenwart von Palladium-Tierkohle (v. BRAUN, KRÖPER, REINHARDT, *B.* **62**, 1304). — Kp_{13}: 85°. α: +2,5° (l = 10 cm). Sehr schwer löslich in Wasser. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Liefert mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung Benzoyl-dihydromenthonylamin. — $C_{10}H_{23}N$ + HCl (aus Alkohol + Äther). F: 123—124°. An der Luft beständig. $[\alpha]_D^{15}$: +5,7° (Wasser; c = 20).

Linksdrehendes 8-Dimethylamino-2.6-dimethyl-octan, linksdrehendes Dimethyl-[γ.η-dimethyl-n-octyl]-amin, Dimethyl-dihydrocitronellyl-amin $C_{12}H_{27}N$ = $(CH_3)_2CH[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von rechtsdrehendem Trimethyl-[γ.η-dimethyl-octyl]-ammonium-hydroxyd mit einer konz. Lösung von 4 Mol Kalilauge (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 236). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{13}: 95—98°. D_4^{20}: 0,7757. n_D^{20}: 1,4302. $[\alpha]_D^{20}$: —4,79°.

Rechtsdrehendes 8-Dimethylamino-2.6-dimethyl-octan-hydroxymethylat, rechtsdrehendes Trimethyl-[γ.η-dimethyl-n-octyl]-ammoniumhydroxyd, Trimethyl-dihydrocitronellylammoniumhydroxyd, „Trimethyl-dihydromenthonyl-ammonium-hydroxyd" $C_{13}H_{31}ON$ = $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen bei der Einw. von Trimethylamin in Benzol auf linksdrehendes 8-Brom-2.6-dimethyl-octan bei 100° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 236) und auf linksdrehendes 8-Jod-2.6-dimethyl-octan in der Kälte (v. BRAUN, KRÖPER, REINHARDT, *B.* **62**, 1305). — Die freie Base liefert bei der Destillation mit einer konz. Lösung von 4 Mol Kalilauge bei gewöhnlichem Druck 2.6-Dimethyl-octen-(7) und linksdrehendes 8-Dimethylamino-2.6-dimethyl-octan (v. B., T.). — Bromid $C_{13}H_{30}N\cdot Br$. Blättchen. F: 255°. — Jodid $C_{13}H_{30}N\cdot I$. Krystallmasse (aus Alkohol + Äther). F: 243° (v. B., T.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (v. B., KR., R.). $[\alpha]_D^{18}$: +4,4° (Alkohol; p = 14,3); $[\alpha]_D^{15}$: +4,1° (Alkohol; p = 13,6) (v. B., KR., R.).

b) ***Inakt. 8-Amino-2.6-dimethyl-octan, inakt. γ.η-Dimethyl-n-octyl-amin, Tetrahydrogeranylamin*** $C_{10}H_{23}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

8-Methylamino-2.6-dimethyl-octan, Methyl-[γ.η-dimethyl-n-octyl]-amin, Methyl-tetrahydrogeranyl-amin $C_{11}H_{25}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Hydrieren von Citralmethylimid in Gegenwart von kolloidem Platin in alkoh. Ammoniak unter Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1455).

8-Äthylamino-2.6-dimethyl-octan, Äthyl-[γ.η-dimethyl-n-octyl]-amin, Äthyl-tetrahydrogeranyl-amin $C_{12}H_{27}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrieren von Citraläthylimid mit kolloider Platin-Lösung in alkoh. Ammoniak unter Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1455). — Kp_{13}: 135—137°. — $C_{12}H_{27}N$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 102—103°. — Die Nitrosoverbindung ist ölig. — Das Pikrolonat schmilzt bei 196—197°.

8-Isoamylamino-2.6-dimethyl-octan, Isoamyl-[γ.η-dimethyl-n-octyl]-amin, Isoamyl-tetrahydrogeranyl-amin $C_{15}H_{33}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Hydrieren einer alkoholischen, mit Eisessig neutralisierten Lösung von Citral-isoamylimid in Gegenwart von kolloidem Platin unter Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1454). — Kp_{17}: 142—145°. — $C_{15}H_{33}N$ + HCl. Krystalle (aus Wasser). F: 168—169°. — Das Pikrolonat schmilzt bei 186—187°.

Bis-[γ.η-dimethyl-n-octyl]-amin, Bis-tetrahydrogeranyl-amin $C_{20}H_{43}N$ = $\{(CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\}_2NH$. *B.* Durch Hydrieren von Citral oder Citraloxim in Gegenwart von kolloidem Platin in wäßr. Ammoniak unter Druck (SKITA, KEIL, *B.* **61**, 1455). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{15}: 191—193°. — $C_{20}H_{43}N$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol). F: 141—142°.

6. ***4-Amino-2.7-dimethyl-octan*** $C_{10}H_{23}N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der von KONOWALOW (*B.* **29** [1896], 2200) als 3-(oder 4-) Amino-2.7-dimethyl-octan (H 199) beschriebenen Verbindung zu (CURTIUS, *J. pr.* [2] **125** [1930], 155, 209).

11. Amine $C_{11}H_{25}N$.

1. ***1-Amino-undecan, n-Undecylamin*** $C_{11}H_{25}N = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH_2$ (H 199; E I 388). *B.* Aus n-Undecylisocyanat durch Erwärmen in Benzol oder Diisoamyläther mit konz. Salzsäure oder durch Destillation mit gelöschtem Kalk (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 243). — F: 15—16°. Kp_{727}: 231—232°. — $C_{11}H_{25}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol und Äther). Sintert bei 180°, schmilzt bei 190°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißer wäßriger Salzsäure, schwer in kalter konzentrierter Salzsäure. — $2C_{11}H_{25}N + H_2PtCl_6$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Beginnt von ca. 180° an sich zu zersetzen. Schwer löslich in heißem absolutem Alkohol.

N-n-Undecyl-acetamid, Acetyl-n-undecylamin $C_{13}H_{27}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 199). *B.* Beim Erhitzen von n-Undecylisocyanat mit Eisessig und Benzol, neben wenig N.N'-Di-n-undecyl-harnstoff (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 246). — F: 48°. Kp_{10}: 188—190°; Kp_{12}: 192°; Kp_{14}: 194—196°. Leicht löslich in Alkohol, warmem Äther und warmem Ligroin, schwer in Wasser. — $C_{13}H_{27}ON + HCl$. Krystalle. Sintert bei 52°, schmilzt bei 65—66°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Äther, schwer löslich in Wasser.

n-Undecyl-harnstoff $C_{12}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus n-Undecylaminhydrochlorid in Alkohol und Kaliumcyanat in Wasser (JEFFREYS, *Am.* **22** [1899], 34). — Prismen (aus Alkohol). F: 110°.

N.N'-Di-n-undecyl-harnstoff $C_{23}H_{48}ON_2 = (CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot NH)_2CO$ (E I 388). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von n-Undecylisocyanat mit Eisessig und Benzol, neben Acetyl-n-undecylamin (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 247). — Krystalle (aus Ligroin). F: 103°. Leicht löslich in heißem Ligroin.

n-Undecylisocyanat $C_{12}H_{23}NO = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot N:CO$. *B.* Beim Erhitzen von Laurinsäurechlorid mit Natriumazid in Benzol (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 243). — Nicht isoliert. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Benzol Acetyl-n-undecylamin und wenig N.N'-Di-n-undecyl-harnstoff. Durch Erwärmen der Lösung in Benzol oder Diisoamyläther mit konz. Salzsäure oder durch Destillation mit gelöschtem Kalk erhält man n-Undecylamin.

2. ***5-[α-Amino-äthyl]-nonan, α-Methyl-β-butyl-n-hexylamin*** $C_{11}H_{25}N = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_2CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von α.α-Dibutyl-acetessigsäure-äthylester-oxim mit Natrium in absol. Alkohol, neben anderen Produkten (BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 377). — $2C_{11}H_{25}N + H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln.

12. Amine $C_{12}H_{27}N$.

1. ***3-Aminomethyl-undecan, β-Äthyl-n-decylamin*** $C_{12}H_{27}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

3-[Dimethylamino-methyl]-undecan, Dimethyl-[β-äthyl-n-decyl]-amin $C_{14}H_{31}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Trimethyl-[β-äthyl-n-decyl]-ammoniumhydroxyd mit 4 Mol konz. Kalilauge (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 238). — Schwach aminartig riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 124°. D_4^{20}: 0,7913.

3-[Dimethylamino-methyl]-undecan-hydroxymethylat, Trimethyl-[β-äthyl-n-decyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{35}ON = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von 3-Brommethyl-undecan mit Trimethylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **62**, 238). — Die freie Base liefert bei der Destillation mit 4 Mol konz. Kalilauge 3-Methylen-undecan und N-[β-Äthyl-β-n-decyl]-dimethylamin. — Bromid $C_{15}H_{34}N\cdot Br$. Hygroskopische Krystalle. F: 225—227°.

2. ***4-Aminomethyl-undecan, β-Propyl-n-nonylamin*** $C_{12}H_{27}N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

4-[Dimethylamino-methyl]-undecan, Dimethyl-[β-propyl-n-nonyl]-amin $C_{14}H_{31}N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethyl-[β-propyl-n-nonyl]-ammoniumhydroxyd bei der Vakuumdestillation unter Zusatz von Kaliumhydroxyd (v. BRAUN, KRÖPER, *B.* **62**, 2882). — Kp_{13}: 114—116°.

4-[Dimethylamino-methyl]-undecan-hydroxymethylat, Trimethyl-[β-propyl-n-nonyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{33}ON = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 4-Brommethyl-undecan und Trimethylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, KRÖPER, *B.* **62**, 2882). — Zerfällt bei der Vakuumdestillation unter Zusatz von Kaliumhydroxyd in 4-Methylen-undecan, 4-[Dimethylamino-methyl]-undecan, Trimethylamin und Methanol. — Bromid. Hygroskopischer Niederschlag (aus Benzol + Äther). — Jodid. F: 175.

3. ***5-Aminomethyl-undecan, β-Butyl-n-octylamin*** $C_{12}H_{27}N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

5-[Dimethylamino-methyl]-undecan, Dimethyl-[β-butyl-n-octyl]-amin $C_{14}H_{31}N = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethyl-[β-butyl-n-octyl]-ammoniumhydroxyd bei der Vakuumdestillation mit Kaliumhydroxyd (v. BRAUN, KRÖPER, *B.* **62**, 2883). — Kp_{15}: 125°.

5-[Dimethylamino-methyl]-undecan-hydroxymethylat, Trimethyl-[β-butyl-n-octyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{35}ON = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH([CH_2]_3\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 5-Brommethyl-undecan und Trimethylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, KRÖPER, *B.* **62**, 2883). — Spaltet bei der Vakuumdestillation mit Kaliumhydroxyd 5-Methylen-undecan und 5-[Dimethylamino-methyl]-undecan ab. — Bromid. Hygroskopisch. — Jodid. F: 145°.

13. Amine $C_{13}H_{29}N$.

1. ***1-Amino-tridecan, n-Tridecylamin*** $C_{13}H_{29}N = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot NH_2$.

α-Methyl-bernsteinsäure-α'-n-tridecylamid $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man führt Lichesterylsäure (S. 458) in ihr flüssiges Oxim über und erwärmt dieses mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ASAHINA, ASANO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 5; *C.* **1927** II, 265). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 160° entstehen Methylbernsteinsäure und n-Tridecylamin.

2. ***1-Amino-2-methyl-dodecan, β-Methyl-n-dodecylamin*** $C_{13}H_{29}N = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Bei der Reduktion von linksdrehendem Methyl-n-decyl-acetonitril mit Natrium und Alkohol (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **84**, 592). — D^{25}: 0,806. $[\alpha]_D^{25}$: +4,2° (unverd.), +3,6° (75%iger Alkohol; c = 16), +5,2° (Äther; c = 15). — Gibt bei der Einw. von Nitrosylbromid in Äther bei —55° linksdrehendes 1-Brom-2-methyl-dodecan. — $C_{13}H_{29}N+HCl$. F: 118°. $[\alpha]_D^{25}$: +3,2° (Wasser; c = 6 oder 75%iger Alkohol; c = 10).

3. ***3-Amino-3-äthyl-undecan, α.α-Diäthyl-n-nonylamin*** $C_{13}H_{29}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(C_2H_5)_2\cdot NH_2$.

3-Diäthylamino-3-äthyl-undecan $C_{17}H_{37}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(C_2H_5)_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-pelargonsäure-amid beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 76). — Ziemlich viscose Flüssigkeit. Kp_{15}: 161—163°. Schwache Base. Nicht mit Alkohol mischbar. — Pikrat. F: 57°.

14. 1-Amino-tetradecan, n-Tetradecylamin, Myristylamin $C_{14}H_{31}N = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot NH_2$.

Pentadecylsäure-n-tetradecylamid $C_{29}H_{59}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Di-n-tetradecyl-ketoxim mit starker Schwefelsäure (RUZICKA, Mitarb., *Helv.* **11**, 509). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. Kp_2: oberhalb 250°.

15. Amine $C_{15}H_{33}N$.

1. ***1-Amino-pentadecan, n-Pentadecylamin*** $C_{15}H_{33}N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot NH_2$ (H 201). *B.* Aus n-Pentadecylisocyanat durch Erwärmen in Benzol mit konz. Salzsäure oder durch Destillation mit gelöschtem Kalk (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 240). — Blättchen und Spieße. F: 33,5°. Kp_{720}: 301°. — $C_{15}H_{33}N+HCl$. Krystalle. Sintert bei 164°; F: 199°.

Acetyl-n-pentadecylamin, N-n-Pentadecyl-acetamid $C_{17}H_{35}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von n-Pentadecylisocyanat mit Eisessig in Benzol (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 242). — Nadeln und Spieße (aus Ligroin). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, warmem Äther und heißem Ligroin, unlöslich in Wasser.

Palmitinsäure-n-pentadecylamid, Palmitoyl-n-pentadecylamin $C_{31}H_{63}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Pentadecylisocyanat mit Palmitinsäure in Benzol (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 242). — F: 93°.

n-Pentadecylisocyanat $C_{16}H_{31}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot N{:}CO$ (H 202). *B.* Beim Erhitzen von Palmitinsäurechlorid mit der berechneten Menge Natriumazid in Benzol (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 240).

2. *12 - Amino - 2.6.10 - trimethyl - dodecan, Hexahydrofarnesylamin* $C_{15}H_{33}N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$.

12 - Dimethylamino - 2.6.10 - trimethyl - dodecan, Dimethyl - hexahydrofarnesylamin $C_{17}H_{37}N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben viel 2.6.10-Trimethyl-dodecen-(11) bei der Destillation von Trimethyl-hexahydrofarnesylammoniumhydroxyd mit konz. Kalilauge (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 1490). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 155—157°.

12 - Dimethylamino - 2.6.10 - trimethyl - dodecan - hydroxymethylat, Trimethylhexahydrofarnesyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{41}ON = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Bromid bildet sich in träger Reaktion aus Hexahydrofarnesylbromid und Trimethylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, ANTON, *B.* **62**, 1490). — Gallerte. — Gibt bei der Destillation mit konz. Kalilauge 2.6.10-Trimethyl-dodecen-(11) und wenig 12-Dimethylamino-2.6.10-trimethyl-dodecan. — Bromid. Zerfließliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

16. **1-Amino-hexadecan, n-Hexadecylamin, Cetylamin** $C_{16}H_{35}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot NH_2$ (H 202). Wachsartige Masse von schwachem talgartigem Geruch. F: 46°; Kp_{12}: 170—175° (TEUNISSEN, *R.* **46**, 209). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Äther, ziemlich leicht in Benzol, unlöslich in Wasser (T.). — $C_{16}H_{35}N + HCl$. Sintert bei ca. 120° und schmilzt unscharf oberhalb 150° (T.). Sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und kaltem Äther. — Pikrat. F: 114,7° (WALDEN, BIRR, *Ph. Ch.* [A] **144**, 284).

Triäthyl-cetyl-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{49}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$ (H 202; E I 388). Die bei der Elektrolyse des Jodids in flüssigem Ammoniak an der Kathode entstehende Lösung wird durch 2.6-Dimethyl-pyron schwach gelb gefärbt (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895).

Tricetylamin $C_{48}H_{99}N = (CH_3 \cdot [CH_2]_{15})_3N$ (H 202). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Ammoniak auf Cetyljodid vgl. GIRARD, FOURNEAU, *Bl.* [4] **37**, 1670.

Tetracetylammoniumhydroxyd $C_{64}H_{133}ON = (CH_3 \cdot [CH_2]_{15})_4N \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Cetyljodid und Ammoniak bei 200° neben wenig nicht isoliertem Dicetylamin und Tricetylamin (GIRARD, FOURNEAU, *Bl.* [4] **37**, 1670). — Jodid. Krystallpulver (aus Äther). F: 80°. Sehr schwer löslich in kaltem Äther, fast unlöslich in Petroläther, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in Benzol spaltet bei der Einw. von kalter Natronlauge Jod ab. Gibt mit Wismutjodid in Benzol ein in Benzol sehr leicht lösliches, tiefrotes Salz $(C_{16}H_{33})_4N \cdot I + BiI_3$; die Reaktion kann zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Wismut dienen.

N-n-Hexadecyl-acetamid, N-Cetyl-acetamid, Acetylcetylamin $C_{18}H_{37}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von n-Hexadecylamin mit Acetanhydrid (ADAM, DYER, *Soc.* **127**, 73). — Krystalle (aus Eisessig + Aceton). Struktur monomolekularer Schichten: ADAM, DYER, *Pr. roy. Soc.* [A] **106**, 702; *C.* **1925** I, 931.

n - Hexadecyl - harnstoff, Cetylharnstoff $C_{17}H_{36}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Struktur monomolekularer Schichten: ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **103**, 693; *Trans. Faraday Soc.* **24**, 151; *C.* **1923** III, 1295; **1928** II, 741; ADAM, JESSOP, *Pr. roy. Soc.* [A] **112**, 366; *C.* **1926** II, 2399; CARY, RIDEAL, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 312, 332, 333; *C.* **1926** I, 1126.

17. **1-Amino-heptadecan, n-Heptadecylamin** $C_{17}H_{37}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot NH_2$ (H 202; E I 389). *B.* Aus n-Heptadecylisocyanat durch Erwärmen in Benzol mit konz. Salzsäure oder durch Destillation mit gelöschtem Kalk (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 236). — Krystalle. F: 49° (N., G., T.). Änderung des Grenzflächenpotentials zwischen Wasser und Luft durch Anwesenheit eines Heptadecylamin-Filmes: FRUMKIN, *Ph. Ch.* **116**, 496. — $C_{17}H_{37}N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 158° (nach vorhergehendem Sintern) (N., G., L.). — $2C_{17}H_{37}N + H_2PtCl_6$. Hellgelbe Krystalle (N., G., L.).

N-n-Heptadecyl-acetamid, Acetyl-n-heptadecylamin $C_{19}H_{39}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von n-Heptadecylisocyanat mit Eisessig in Benzol, neben wenig Stearinsäure-n-heptadecylamid (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 239). — Krystalle (aus Alkohol und aus Ligroin). F: 62°. Leicht löslich in warmem Äther, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Stearinsäure-n-heptadecylamid, Stearoyl-n-heptadecylamin $C_{35}H_{71}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von n-Heptadecylisocyanat mit Stearinsäure in Benzol (NAEGELI, GRÜNTUCH, LENDORFF, *Helv.* **12**, 238). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und warmem Äther.

n-Heptadecyl-harnstoff $C_{18}H_{38}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 203). Zur Bildung monomolekularer Schichten auf Wasser bei verschiedenen Temperaturen vgl. ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **101**, 464, 523; *C.* **1923** I, 271, 272.

18. 1-Amino-octadecan, n-Octadecylamin, Stearylamin $C_{18}H_{39}N = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Stearinsäurenitril mit Natrium und absol. Alkohol (ADAM, DYER, *Soc.* **127**, 73). — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid n-Octadecyl-acetamid. — Kontaktwinkel des Hydrochlorids gegen Wasser: ADAM, JESSOP, *Soc.* **127**, 1866.

N-n-Octadecyl-acetamid, Acetylstearylamin $C_{20}H_{41}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von n-Octadecylamin mit Acetanhydrid (ADAM, DYER, *Soc.* **127**, 73). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 79,5—80°. Struktur monomolekularer Schichten: ADAM, DYER, *Pr. roy. Soc.* [A] **106**, 702; *C.* **1925** I, 931.

n-Octadecylharnstoff $C_{19}H_{40}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{17}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Octadecylamin-hydrochlorid beim Behandeln mit der berechneten Menge Kaliumcyanat (ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **101**, 471). — F: 111°. Zur Bildung monomolekularer Schichten auf Wasser bei verschiedenen Temperaturen vgl. ADAM, *Pr. roy. Soc.* [A] **101**, 464, 523; *C.* **1923** I, 271, 272.

19. 1-Amino-eikosan, n-Eikosylamin $C_{20}H_{43}N = CH_3\cdot[CH_2]_{19}\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Arachinsäurenitril mit Natrium in absol. Alkohol (ADAM, DYER, *Soc.* **127**, 72). — $C_{20}H_{43}N + HCl$ (A., D.). Kontaktwinkel gegen Wasser: ADAM, JESSOP, *Soc.* **127**, 1866.

n-Eikosyl-harnstoff $C_{21}H_{44}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{19}\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Eindampfen von Eikosylamin-hydrochlorid mit überschüssigem Kaliumcyanat (ADAM, DYER, *Soc.* **127**, 73). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111,5° (korr.). Struktur monomolekularer Schichten: ADAM, DYER, *Proc. roy. Soc.* [A] **106**, 700; *C.* **1925** I, 931.

20. 1-Amino-dokosan, n-Dokosylamin $C_{22}H_{47}N = CH_3\cdot[CH_2]_{21}\cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-dokosan, Dimethyl-n-dokosyl-amin $C_{24}H_{51}N = CH_3\cdot[CH_2]_{21}\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Trimethyl-n-dokosyl-ammoniumbromid beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd in Wasser bei 60° und Destillieren des Reaktionsgemisches im Vakuum (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 133). — F: 41°. $Kp_{0,6}$: etwa 190°. — Hydrochlorid. F: 180°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Pikrat. F: 84°.

Dimethylamino-n-dokosan-hydroxymethylat, Trimethyl-n-dokosyl-ammoniumhydroxyd $C_{25}H_{55}ON = CH_3\cdot[CH_2]_{21}\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Bromid $C_{25}H_{54}N\cdot Br$. *B.* Aus n-Dokosylbromid bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Trimethylamin in Benzol auf 100° (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 132). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — Zersetzt sich bei etwa 240°. Einfluß von Kohlendioxyd auf die thermische Zersetzung: v. B., T., W. Beim Behandeln mit überschüssigem Silberoxyd in Wasser und folgenden Destillieren im Vakuum entstehen Dokosen-(1) und n-Dokosyl-dimethylamin. [BEGER]

2. Monoamine $C_nH_{2n+1}N$.

1. Aminoäthylen, Vinylamin $C_2H_5N = CH_2:CH\cdot NH_2$.

Dimethylvinylamin $C_4H_9N = CH_2:CH\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Cholin, Neurin oder Neurinchlorid (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2277). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 37—38°. — Polymerisiert sich sehr leicht auch im zugeschmolzenen Gefäß. Liefert beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure Acetaldehyd und Dimethylamin. Kuppelt in Eisessig mit diazotiertem 4-Nitro-anilin unter Bildung eines orangefarbenen, zersetzlichen Farbstoffs.

Trimethylvinylammoniumhydroxyd, Neurin $C_5H_{13}ON = CH_2:CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 203; E I 389). Literatur: E. KAHANE, J. LÉVY, Choline-neurine [Paris 1938], S. 38. — Darstellung des Bromids durch Behandlung von Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid mit alkoh. Kalilauge: RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2993. — Hygroskopische Krystalle mit 3 H_2O (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2278). Wird aus wäßr. Lösung durch Kohle (Carbovent) kaum adsorbiert (HORST, *Bio. Z.* **113**, 104). — Zersetzt sich ziemlich schnell unter Entwicklung von Trimethylamin (M., H.). Bei der trocknen Destillation des Hydrats entstehen in der Hauptsache Trimethylamin und Acetaldehyd neben Dimethylvinylamin; destilliert man das Chlorid, so erhält man neben anderen Produkten Dimethylvinylamin und Chlormethan (M., H.). Einw. von Brom auf das Bromid in Methanol oder Alkohol: RE., W.

Fällungs- und Farbreaktionen mit Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, 176; *C.* **1926** II, 470. — Ätzt die Haut (M., H.). Zur physiologischen Wirkung vgl. ferner E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1079; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 72.

Bromid $C_5H_{12}N\cdot Br$. F: 194° (korr.) (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2993; HUNT, RE., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 318; *C.* **1925** II, 1467). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 639; *C.* **1928** II, 622. — Borofluorid $C_5H_{12}N\cdot F + BF_3$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (WILKE-DÖRFURT, BALZ, *B.* **60**, 117). — Chloroplatinat $2C_5H_{12}N\cdot Cl + PtCl_4$. Ist nicht piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 252; *C.* **1929** I, 1893).

Diäthylvinylamin $C_6H_{13}N = CH_2{:}CH\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Trimethyl-[β-diäthylamino-äthyl]-ammoniumhydroxyd (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2281). Aus Diäthyl-[β-brom-äthyl]-amin beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (M., H., *B.* **54**, 2282). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp: 65—71°. — Polymerisiert sich sehr rasch. Wird durch Salzsäure in Acetaldehyd und Diäthylamin gespalten.

Methylvinylcyanamid $C_4H_6N_2 = CH_2{:}CH\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf N.N'-Dimethyl-piperazin (v. BRAUN, GOLL, ZOBEL, *B.* **59**, 945). — Krystalle. F: 28—29°. Kp_{13}: 77—80°.

Trimethyl-[β-brom-vinyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{12}ONBr = CHBr{:}CH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 205; E I 389). — $C_5H_{11}BrN\cdot Br$. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 155,5—156° (korr.), langsamer erhitzt, bei 145° (korr.) (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2993). Physiologische Wirkung: HUNT, R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 344, 350; *C.* **1925** II, 1467.

2. 3-Amino-propen-(1), Allylamin $C_3H_7N = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 205; E I 389). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Benzolsulfonat des Hexamethylentetramin-hydroxyallylats beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HAHN, WALTER, *B.* **54**, 1542). — Zur Darstellung durch Spaltung von Allylsenföl mit Salzsäure vgl. LEFFLER, *Org. Synth.* **18** [1938], 5. — Verbrennungswärme von flüssigem Allylamin bei konstantem Volumen: 524,0 kcal/Mol (SWIETOSLAWSKI, POPOW, *J. Chim. phys.* **22**, 397; vgl. LEMOULT, *C. r.* **143**, 748; *A. ch.* [8] **10**, 414). Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem Allylamin: KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* **2**, 496; *C.* **1928** II, 2098. Dipolmoment $\mu\cdot 10^{18}$: 1,20 (Dampf) (HÖJENDAHL, *Phys. Z.* **30** [1929], 392). Verteilung zwischen Wasser und Xylol bei 25°: SMITH, *J. phys. Chem.* **25**, 224.

Fällungs- und Farbreaktionen mit Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], 2. Heft, 174; *C.* **1926** II, 470. Liefert beim Behandeln mit Formaldehyd-Lösung bei Zimmertemperatur 5-Allyl-dihydro-1.3.5-dioxazin (Syst. Nr. 4397) und eine Verbindung $C_{14}H_{25}O_2N_3$ ($Kp_{1,5}$: 68—70°); bei Einw. von Acetaldehyd in der Kälte erhält man N-Allyl-paraldimin (Syst. Nr. 4397); bei der Kondensation mit Benzaldehyd in der Kälte bildet sich Benzaldehyd-allylimid (BERGMANN, MIEKELEY, *B.* **57**, 663). — Reduktion von Methylenblau durch Allylamin in Gegenwart von Bact. coli: QUASTEL, *Biochem. J.* **20**, 180. Physiologische Wirkung: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1083. Bactericide Wirkung: CHEESEWORTH, COOPER, *J. phys. Chem.* **33**, 721.

$2C_3H_7N + H_2SnCl_6$. Monoklin prismatisch. Etwas hygroskopisch (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 175). — $C_3H_7N + HSbCl_6$. Krystallpulver (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol und in Salzsäure (GU., HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 165). Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $[C_3H_5\cdot NH_3]_3[BiCl_6]$. Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in verd. Salzsäure (GU., MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* **128**, 148). Wird durch Wasser zersetzt. — $3C_3H_7N + CoCl_2$. Purpurrote Nadeln. Löst sich in Alkohol mit blauer Farbe (BUCKNALL, WARDLAW, *Soc.* **1928**, 2649). — $[(C_3H_5\cdot NH_2)_3Co(O_2)(OH)_2Co(H_2N\cdot C_3H_5)_3]Cl_3$ (E I 390 als $8C_3H_7N + CoCl_3$ beschrieben). Zur Konstitution vgl. B., W., *Soc.* **1928**, 2650; PERCIVAL, W., *Soc.* **1929**, 1318. Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Wasser: B., W. *B.* Aus dem Salz $3C_3H_7N + CoCl_2$ beim Einleiten von Sauerstoff oder Luft in die alkoh. Lösung oder in die Suspension des Salzes in der Mutterlauge (PIERONI, PINOTTI, *G.* **45** II [1915], 104; PIE., *G.* **51** I, 46; B., W.; PE., W.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 0°: B., W. Die wäßr. Lösung gibt mit konz. Salzsäure in der Kälte eine grüne, in der Wärme eine blaue Färbung (B., W.). — $[C_3H_5\cdot NH_2)_3Co(O_2)(OH)_2Co(H_2N\cdot C_3H_5)_3](NO_3)_3$. *B.* Aus dem Chlorid beim Behandeln mit Salpetersäure (B., W.; PE., W.). Rötlich (B., W.; PE., W.). Schwer löslich in kaltem Wasser (B., W.). Wird beim Aufbewahren oder Erwärmen mit Wasser zersetzt (B., W.).

Funktionelle Derivate des Allylamins.

Dimethylallylaminoxyd $C_5H_{11}ON = C_3H_5\cdot N(:O)(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Dimethylallylamin mit 10%igem Wasserstoffperoxyd (MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 519). — Wird durch siedende Natronlauge teilweise unter Bildung von Dimethylamin zersetzt. — Pikrat $C_5H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 136°.

Trimethylallylammoniumhydroxyd, Homoneurin $C_6H_{15}ON = C_3H_5\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 206; E I 390). *B.* Das Bromid entsteht aus Trimethylamin und Allylbromid (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 542). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1084.

Methyläthylallylamin $C_6H_{13}N = C_3H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylamin beim Behandeln mit Allylbromid in Alkohol unter anfänglicher Kühlung und folgendem Erwärmen (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 271). — Flüssigkeit. Kp_{762}: 88—89°. — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd inakt. Methyläthylallylaminoxyd. — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 90°.

Methyläthylallylaminoxyd $C_6H_{13}ON = C_3H_5\cdot N(:O)(CH_3)\cdot C_2H_5$.

a) Inaktive Form. *B.* Aus Methyläthylallylamin beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 273). — Läßt sich durch α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in die optisch aktiven Komponenten spalten. — Pikrat $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 134—135°.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Man erhält das α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaure Salz beim Behandeln des Hydrochlorids der inakt. Form mit dem Silbersalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure, neben dem entsprechenden Salz der linksdrehenden Form; die Trennung erfolgt durch Krystallisation aus Essigester, worin das Salz der linksdrehenden Form schwerer löslich ist, und kombiniertes Auslesen und Umkrystallisieren aus Äthylnitrat (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 277). — Die wäßr. Lösung der freien Base zeigt keine Drehung. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 133—134°. $[\alpha]_D$: +2,9° (Alkohol; c = 1,6). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_6H_{13}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS + 2H_2O$. Prismen. F: 57° bis 58°. $[\alpha]_D$: +59,6° (Wasser; c = 2), +60,4° (Wasser; c = 4).

c) Linksdrehende Form. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 133—134°. $[\alpha]_D$: —2,6° (Alkohol; c = 1,6) (MEISENHEIMER, *A.* **428**, 278). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_6H_{13}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS + H_2O$. Krystalle. F: 66° bis 68° (M., *A.* **428**, 276). $[\alpha]_D$: +60,8° (Wasser; c = 2), +62,0° (Wasser; c = 8,5).

Diäthylallylamin $C_7H_{15}N = C_3H_5\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 207; E I 390). *B.* Aus Diäthylamin und Allylbromid in Alkohol (MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 515). — Kp_{758}: 110°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 94—95,5°.

Diäthylallylaminoxyd $C_7H_{15}ON = C_3H_5\cdot N(:O)(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von Diäthylallylamin mit Wasserstoffperoxyd (MEISENHEIMER, GREESKE, WILLMERSDORF, *B.* **55**, 517). — Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Natronlauge. — Pikrat $C_7H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 138°.

Diallylamin $C_6H_{11}N = (C_3H_5)_2NH$ (H 208). *B.* Bei der Behandlung von Diallylcyanamid mit siedender verdünnter Schwefelsäure (VLIET, *Am. Soc.* **46**, 1307).

Dipropyldiallylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{25}ON = (C_3H_5)_2N(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$. — *B.* Aus Dipropylallylamin (H **4**, 207) und Allyljodid (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 241). — Jodid $C_{12}H_{24}N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 211°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_{12}H_{24}N\cdot I + CHI_3$. Ockergelbe Nadeln. Sintert bei 147°; F: 153°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

Butyldiallylamin $C_{10}H_{19}N = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol Allylbromid und 1 Mol Butylamin in alkal. Lösung (BRAUCHLI, CLOETTA, *Ar. Pth.* **129**, 81; *C.* **1928 I**, 2732). — Leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 54—55°. — Wirkt blutdrucksenkend.

Isoamyldiallylamin $C_{11}H_{21}N = (C_3H_5)_2N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Allylbromid und Isoamylamin (BRAUCHLI, CLOETTA, *Ar. Pth.* **129**, 82; *C.* **1928** I, 2732). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_9: 65—66°. — Wirkt blutdrucksenkend.

Tetraallylammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}ON = (C_3H_5)_4N\cdot OH$ (H 208). *B.* Zur Bildung des Jodids aus Allyljodid und Ammoniak vgl. STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 242. — Jodid $C_{12}H_{20}N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 127—128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_{12}H_{20}N\cdot I + CHI_3$. Braungelbe Nadeln oder rubinrote Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 155°; F: 161—162°.

Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther und Benzol.

Essigsäure-allylamid, N-Allyl-acetamid, Acetylallylamin $C_5H_9ON = C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 208). Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Kühlung N-[β.γ-Dibrom-propyl]-acetamid und γ-Brom-β-acetoxy-propylamin-hydrobromid (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2146).

Bromessigsäure-allylamid, Bromacetyl-allylamin $C_5H_8ONBr = C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Allylamin und Bromacetylchlorid in Äther (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2148). — Krystallmasse. Schmilzt bei Handwärme. $Kp_{0,3-0,4}$: 85°. — Die Lösung in Chloroform liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform N-[β.γ-Dibrompropyl]-bromacetamid und geringe Mengen γ-Brom-β-bromacetoxy-propylamin-hydrobromid.

[BAUMANN]

Allylcarbamidsäure-äthylester, Allylurethan $C_6H_{11}O_2N = C_3H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 209; E I 391). *B.* Zur Bildung aus Allylamin und Chlorameisensäureäthylester vgl. BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2147. — Kp_{15}: 92°. — Liefert mit Brom in Chloroform [β.γ-Dibrom-propyl]-carbamidsäureäthylester und geringe Mengen einer in Prismen krystallisierenden Substanz vom Schmelzpunkt 105—107°.

Allylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester] $C_6H_{10}O_2NCl = C_3H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[β-chlor-äthyl]-ester und Allylamin in Soda-Lösung unter Eiskühlung (PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 242). — $Kp_{1,3}$: 103,5—104,5°. D_4^{20}: 1,1811. n_D^{20}: 1,4668. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit 1,75 Mol alkoh. Kalilauge und folgenden Destillieren im Vakuum 3-Allyl-oxazolidon-(2); beim Kochen mit 4 Mol alkoh. Kalilauge entsteht β-Allylamino-äthylalkohol.

Allylcarbamidsäure-[γ-chlor-propylester] $C_7H_{12}O_2NCl = C_3H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chlorameisensäure-[γ-chlor-propyl]-ester und Allylamin in Soda-Lösung unter Eiskühlung (PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 242). — Kp_1: 110—111°. D_4^{20}: 1,1390. n_D^{20}: 1,4681. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Gibt beim Kochen mit 4 Mol alkoh. Kalilauge γ-Allylamino-propylalkohol.

Allylharnstoff $C_4H_8ON_2 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 209). Liefert beim Erhitzen mit Diäthylcyanessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung auf 102—105° 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure-imid-(6) und eine isomere Verbindung $C_{11}H_{17}O_2N_3$ (s. u.) (DIELS, *A.* **432**, 118, 123, 130). Beim Erhitzen mit Diäthylmalonitril in Natriumäthylat-Lösung auf 102—105° unter Druck entsteht 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure-diimid-(4.6) (D.). Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *C.* **1929** I, 22.

Verbindung $C_{11}H_{17}O_2N_3$. *B.* Neben 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure-imid-(6) beim Erhitzen von Allylharnstoff mit Diäthylcyanessigsäure-äthylester in Natriumäthylat-Lösung auf 102—105° (DIELS, *A.* **432**, 118, 130). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. — Geht beim Aufbewahren in 1-Allyl-5.5-diäthyl-barbitursäure-imid-(6) über. Beim Behandeln des Acetats mit Brom in Essigsäure entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{16}O_2N_3Br$ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3888). — Acetat $C_{11}H_{17}O_2N_3 + CH_3 \cdot CO_2H + 2H_2O$. Tafeln (aus Eisessig). Spaltet beim Erhitzen Essigsäure ab und zersetzt sich bei 245°. Leicht löslich in Wasser.

```
H2C———————N‹CO›NH
|         |      |      (?)
CH2Br·HC‹N=C‹   ›CO
              C(C2H5)2
```

N.N'-Diallyl-harnstoff $C_7H_{12}ON_2 = (C_3H_5 \cdot NH)_2CO$ (H 209). Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *C.* **1929** I, 22.

N-Allyl-N'-carbäthoxy-harnstoff, γ-Allyl-allophansäure-äthylester $C_7H_{12}O_3N_2 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Allylharnstoff mit Kohlensäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf 80° (E. MERCK, D.R.P. 427417; *C.* **1926** II, 1098; *Frdl.* **15**, 1710). — Spieße (aus Alkohol + Petroläther). F: 69—70°.

Allylguanidin $C_4H_9N_3 = C_3H_5 \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ (H 210). *B.* Salze des Allylguanidins entstehen beim Aufbewahren von S-Methyl-N-allyl-isothioharnstoffhydrojodid mit 25%igem wäßrigem Ammoniak oder von S-Methyl-isothioharnstoffsulfat mit Allylamin in verd. Alkohol (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 97, 99). — Wirkung von Allylguanidin und Allylguanidinsulfat auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *C.* **1929** I, 22. — Blutzuckersenkende Wirkung beim Kaninchen: KUMAGAI, KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 25; *C.* **1928** I, 2843. — $2C_4H_9N_3 + H_2PtCl_6$. Rotgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 187° (SCH., KI.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_4H_9N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: ca. 146° (SCH., KI.). — Pikrolonat $C_4H_9N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 262—263° (SCH., KI.).

N-Methyl-N'-äthyl-N''-allyl-guanidin $C_7H_{15}N_3 = C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. — $2C_7H_{15}N_3 + H_2SO_4$. *B.* Beim Kochen von N-Methyl-N'-allyl-thioharnstoff mit Äthylamin in Alkohol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd und folgenden Versetzen mit Schwefelsäure (KLINGNER, *H.* **155**, 238). F: 190°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Allyl-biguanid, N-Allyl-N'-guanyl-guanidin $C_5H_{11}N_5 = C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form (H 210). Wirkung auf den Blutzucker bei Kaninchen und Hunden: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 296; *C.* **1929** II, 1938.

1.5-Diallyl-biguanid $C_8H_{15}N_5 = C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_3H_5$ bzw. desmotrope Form. — Sulfat. *B.* Beim Erhitzen von Natriumdicyanamid mit Allylamin-hydrochlorid auf 120—125° und folgenden Versetzen mit Schwefelsäure (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1394). Fadenziehende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aceton.

Allylthioharnstoff, Thiosinamin $C_4H_8N_2S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (H 211; E I 391). *B.* Aus der Verbindung von Allylsenföl mit Kaliumdisulfit (S. 668) durch Einw. von Ammoniak (ROSENTHALER, *Ar.* **1924**, 127). — F: 76,8° (MAZZETTI, *G.* **56**, 609). Keimzahl und Viscosität: TAMMANN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 413. Thermische Analyse des binären Systems mit Antipyrin: MAZZETTI.

Allylthioharnstoff wird in Aceton-Lösung durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Äthylchlorophyllid und Hämatoporphyrin photochemisch oxydiert unter Bildung von Schwefeldioxyd und anderen Produkten (GAFFRON, *B.* **60**, 756, 762). Über die Zersetzung durch salpetrige Säure in wäßr. Lösung vgl. ROSENTHALER, *Bio. Z.* **207**, 300. Geht bei der Einw. von Schwefeldioxyd in eine gelbe Flüssigkeit über (BALABAN, KING, *Soc.* **1927**, 1873). Wird beim Erhitzen mit Kaliumdisulfit-Lösung im Rohr nicht verändert (Ro., *Ar.* **1924**, 126). Allylthioharnstoff gibt beim Behandeln mit Chlorpikrin in Alkohol eine gelbe, ölige Verbindung $C_8H_{12}O_2N_3ClS$ (RÂY, DAS, *Soc.* **121**, 327). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 110—120° N.N'-Diphenyl-harnstoff und Allylsenföl (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223). Bei Einw. von Xanthydrol in verd. Essigsäure entsteht N-Allyl-N'-xanthyl-thioharnstoff (FOSSE, HIEULLE, *C. r.* **176**, 1719). — Sensibilisierende Wirkung auf photographische Emulsionen: SHEPPARD, *Phot. J.* **66**, 399; *C.* **1926** II, 1724; SH., WIGHTMAN, *Phot. J.* **67**, 219; *C.* **1927** II, 202; SH., TRIVELLI, WI., *Phot. J.* **67**, 281; *C.* **1927** II, 774. Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 172; *C.* **1929** I, 22. — Über das physiologische Verhalten vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1284. Allylthioharnstoff wirkt schon in geringen Mengen schädigend auf das Wachstum der Bohne (E. NICOLAS, G. NICOLAS, *C. r.* **180**, 1288). — Gibt mit einem Gemisch von Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in verd. Salzsäure eine violette Färbung (REIF, *Bio. Z.* **161**, 129). Beim Erwärmen mit Benzophenonchlorid entsteht eine tiefblaue Färbung (BALABAN, KING, *Soc.* **1927**, 1874). Jodometrische Bestimmung: MERVILLEZ, MEESEMAEKER, *J. Pharm. Chim.* [7] **28**, 442; *C.* **1924** I, 1069.

$C_4H_8N_2S + AgCl$. Mikrokrystalliner Niederschlag. Löslichkeit in Wasser zwischen 15° (0,0517 g/1000 cm³) und 50° (0,4578 g/1000 cm³): SHEPPARD, HUDSON, *Am. Soc.* **49**, 1815. — $C_4H_8N_2S + AgBr$. Nadeln. Löslichkeit in Wasser zwischen 15° (0,0446 g/1000 cm³) und 50° (0,293 g/1000 cm³): SH., H. — $C_4H_8N_2S + AgI$ (?). Glasiger Niederschlag (aus verd. Alkohol). 0,0778 g lösen sich in 1000 cm³ Wasser (SH., H.). — $4C_4H_8N_2S + CaCl_2$. Krystalle. F: 75°. Leicht löslich in Wasser und Methanol, unlöslich in absol. Alkohol und Aceton (GREENBAUM, *J. am. pharm. Assoc.* **18**, 784; *C.* **1929** II, 2344). — $4C_4H_8N_2S + CaI_2$. Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton (GR.).

N-Methyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (H 212). Krystalle (aus Wasser). F: 52° (KLINGNER, *H.* **155**, 238). — Gibt mit Äthylamin bei Gegenwart von Quecksilberoxyd in siedendem Alkohol N-Methyl-N'-äthyl-N''-allyl-guanidin.

N.N-Diäthyl-N'-allyl-thioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 212; E I 392). Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *C.* **1929** I, 22.

N.N'-Diallyl-thioharnstoff $C_7H_{12}N_2S = (C_3H_5 \cdot NH)_2CS$ (H 212). Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *C.* **1929** I, 22.

N-Allyl-N'-acetyl-thioharnstoff $C_6H_{10}ON_2S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (H 213). *B.* Durch Kochen von Allylthioharnstoff mit Acetanhydrid (MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 172 Anm. 1; *C.* **1929** I, 22). — Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: M.

N-Allyl-N'-carbäthoxy-thioharnstoff, γ-Allyl-β-thio-allophansäure-äthylester $C_7H_{12}O_2N_2S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Allylthioharnstoff mit Kohlensäurediäthylester in Natriumäthylat-Lösung auf 100° unter Druck (E. MERCK, D.R.P. 427417; *C.* **1926** II, 1098; *Frdl.* **15**, 1710). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 47—49°.

S-Methyl-N-allyl-isothioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = C_3H_5 \cdot NH \cdot C(S \cdot CH_3):NH$ bzw. desmotrope Form (H 213; E I 392). Das Hydrojodid liefert beim Stehenlassen mit 25%igem wäßrigem Ammoniak Allylguanidin (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 97).

N'-Methoxy-N-allyl-thioharnstoff $C_5H_{10}ON_2S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Allylisothiocyanat und O-Methyl-hydroxylamin in Äther (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1539; **50**, 3388). — Zerfließliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 37°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Wasser.

4-Allyl-thiosemicarbazid $C_4H_9N_3S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$ (H 214; E I 392). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° entstehen geringe Mengen 5-Methyl-thiazolidon-(2) (DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 7; *C.* **1927** II, 427). Liefert bei der Kondensation mit ω-Brom-acetophenon in siedendem Alkohol 2-Allylimino-5-phenyl-Δ^5-dihydro-1.3.4-thiodiazin (Syst. Nr. 4548) (BOSE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **2**, 108; *C.* **1926** I, 1198). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht das N-Acetylderivat von 5-Allylimino-2-methyl-1.3.4-thiodiazolin (Syst. Nr. 4544) (DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 9; *C.* **1927** II, 427). — Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *C.* **1929** I, 22.

4-Allyl-1-aminoformyl-thiosemicarbazid, 1-Allyl-2-thio-hydrazodicarbonamid, Allylsenfölsemicarbazid $C_5H_{10}ON_4S = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 392). Zur Konstitution vgl. ARNDT, EISTERT, *B.* **60**, 2600. — *B.* Beim Behandeln von Semicarbazid-hydrochlorid mit Allylsenföl in wäßr. Sodalösung in der Kälte (ROSENTHALER, *Ar.* **1927**, 113) oder in alkoholisch-wäßriger Sodalösung auf dem Wasserbad (GUHA, CHAKRABORTY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 103; *C.* **1929 I**, 2781). — Blättchen (aus Alkohol). F: 195—196° (R.), 202° (G., CH.). Schwer löslich in Chloroform und Äther, leicht in heißem Methanol, Alkohol und Wasser (R.). — Gibt mit Bromwasser einen Niederschlag (R.). Mit Silbernitrat entsteht in wäßr. Lösung in der Kälte ein brauner, bei Gegenwart von Ammoniak ein schwarzer Niederschlag (R.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit alkal. Bleiacetat-Lösung unter Bildung von Bleisulfid (R.). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid 3-Acetyl-2-allylimino-1.3.4-thio-diazolidon-(5) und geringe Mengen einer bei 269° schmelzenden Substanz (G., CH.).

1-Allylaminothioformyl-thiosemicarbazid, 1-Allyl-dithiohydrazodicarbonamid $C_5H_{10}N_4S_2 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (E I 392). Liefert beim Kochen mit 10%iger Hydrazinhydrat-Lösung 4-Amino-5-allylamino-3-mercapto-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3888) (FROMM, JOKL, *M.* **44**, 303).

Hydrazin-N.N'-bis-thiocarbonsäureallylamid, 1.5-Diallyl-dithiohydrazodicarbonamid $C_8H_{14}N_4S_2 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$ (H 214; E I 393). Gibt beim Kochen mit 10%iger Hydrazinhydrat-Lösung 4-Allyl-3.5-dimercapto-1.2.4-triazol (Syst. Nr. 3888) (FROMM, JOKL, *M.* **44**, 302). Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *C.* **1929** I, 22.

4-Allyl-thiosemicarbazid-dithiocarbonsäure-(1)-methylester $C_6H_{11}N_3S_3 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 5-Methylmercapto-2-allylimino-1.3.4-thiodiazolin beim Stehenlassen von Allylsenföl mit Dithiocarbazinsäuremethylester in Alkohol (P. CH. GUHA, S. CH. GUHA, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 169; *C.* **1927** II, 1704). — Krystalle (aus Wasser). F: 139—140°. Löslich in verd. Natronlauge.

Allylselenharnstoff $C_4H_8N_2Se = C_3H_5 \cdot NH \cdot CSe \cdot NH_2$ (E I 393). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Bromcyan auf Allylamin und Behandlung mit Selenwasserstoff vgl. H. SCHMIDT, *B.* **54**, 2069. — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: ca. 93°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Physiologische Wirkung: SCHMIDT.

Se-Äthyl-N-allyl-isoselenharnstoff $C_6H_{12}N_2Se = C_3H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot Se \cdot C_2H_5$ (E I 393). — $C_6H_{12}N_2Se + HI$. *B.* Zur Bildung aus Allylselenharnstoff und Äthyljodid vgl. H. SCHMIDT, *B.* **54**, 2070. Ist gegen Luft und Licht beständiger als Allylselenharnstoff. Beim Erwärmen mit Alkalien tritt ein penetranter Geruch auf. Physiologische Wirkung: SCH.

Methyl-allyl-cyanamid $C_5H_8N_2 = C_3H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Methyl-allyl-cinnamyl-amin mit Bromcyan (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 315). — Kp: 150°.

Diallylcyanamid $C_7H_{10}N_2 = (C_3H_5)_2N \cdot CN$. *B.* Bei längerem Schütteln einer wäßr. Lösung von 1 Mol Natriumcyanamid mit 2 Mol Allylbromid unter anfänglicher Eiskühlung oder mit Allylchlorid bei 40° (STAUDINGER, D.R.P. 404174; *C.* **1925** I, 1242; *Frdl.* **14**, 1443). Beim Kochen von Dinatriumcyanamid mit Allylbromid in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (VLIET, *Am. Soc.* **46**, 1307). — Flüssigkeit. Kp_{90}: 140—145°; Kp_{57}: 128—133°; Kp_{18}: 105° bis 110° (VL.); Kp_9: 95° (ST.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (VL.). — Wird durch siedende verdünnte Mineralsäuren oder Alkalilaugen unter Bildung von Diallylamin hydrolysiert (VL.).

1.1-Diallyl-biguanid, N.N-Diallyl-N'-guanyl-guanidin $C_8H_{15}N_5 = (C_3H_5)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. — $C_8H_{15}N_5 + HCl$. *B.* Beim Erhitzen von Diallylaminhydrochlorid mit Cyanguanidin auf 130—140° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1400). Sehr hygroskopische Krystalle. Schmilzt allmählich bei 100—110° (SL., TSCH.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Aceton (SL., TSCH.). Wirkung auf den Blutzucker bei Kaninchen: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 295; *C.* **1929** II, 1938.

Allyldithiocarbamidsäure $C_4H_7NS_2 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS_2H$ (H 214). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Allylamin, Schwefelkohlenstoff und Natronlauge (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 465, 467). — $NaC_4H_6NS_2 + 4H_2O$. F: 71—72°. — $Co(C_4H_6NS_2)_3$. Krystallisiert nicht. Zersetzt sich bei ca. 65—66° und schmilzt bei 72°. — $Ni(C_4H_6NS_2)_2$. Schwarze Krystalle. F: 134—135°.

Diallyldithiocarbamidsäure $C_7H_{11}NS_2 = (C_3H_5)_2N \cdot CS_2H$. — $Co(C_7H_{10}NS_2)_3$. *B.* Beim Behandeln von Diallylamin mit Schwefelkohlenstoff und Natronlauge und folgenden Umsetzen des Natriumsalzes mit einem Kobaltsalz (COMPIN, *Bl.* [4] **27**, 465, 468). Schwarze Krystalle. F: 110—112°.

Allylisothiocyanat, Allylsenföl, Senföl $C_4H_5NS = C_3H_5 \cdot N:CS$ (H 214; E I 393). *V.* Über das Vorkommen von Allylsenföl vgl. E. GILDEMEISTER, F. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. I [Miltitz 1928], S. 685; C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. [Jena 1929 bis 1931]; C. WEHMER in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. III, 2. Tl., 2. Hälfte [Wien 1932], S. 1093. — Der Senfölgehalt von Brassica nigra wird durch Düngung mit Schwefelblumen um 11% erhöht (GOLDONI, *Riv. ital. Essenze Prof.* **5**, 87; *C.* **1924** I, 1049). Senfölgehalt verschiedener Senfmehle: COLOMBIER, *Ann. Falsificat.* **19**, 160; *C.* **1926** I, 3512. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Allylbenzylsulfid mit Bromcyan im Rohr auf 60—70° (v. BRAUN, ENGELBERTZ, *B.* **56**, 1576). Beim Erhitzen von Allylthioharnstoff oder N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff mit Phenylisocyanat auf ca. 120°, neben N.N'-Diphenyl-harnstoff (LAKRA, DAINS, *Am. Soc.* **51**, 2223). Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-allylester mit Kaliumrhodanid in Wasser (RODIONOW, *Bl.* [4] **45**, 115). Zur Bildung aus Senfmehl durch Maceration vgl. ASTRUC, MOUSSERON, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 313; *C.* **1927** II, 149.

E: —100° (TIMMERMANS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 70; *C.* **1921** III, 289). Kp_{760}: 151,9 ± 0,1° (TI.); Kp_{755}: 151,8—152,2° (ANOSSOW, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 391, 393; *C.* **1927** I, 2632). D_4^{25}: 1,0140; n_D^{13}: 1,5335; $n_D^{18,5}$: 1,5304; n_D^{20}: 1,5300 (AN.). Flüchtigkeit: HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 332; *C.* **1926** II, 2544. Lichtabsorption im Ultrarot zwischen 1 und 8 μ: W. W. COBLENTZ, Investigations of infra-red spectra [Washington 1905], S. 159, 207. — Thermische Analyse der binären Systeme mit N-Allyl-N'-phenyl-thioharnstoff, Acetanilid und 1.4-Dibrombenzol: SCHISCHOKIN, *Z. anorg. Ch.* **181**, 144; *C.* **1929** I, 2957. Dichten von Gemischen mit Dimethylanilin bei 25°: ANOSSOW. Viscosität von binären Gemischen mit Dimethylanilin, Diäthylanilin und Äthylanilin: TRIFONOW, SSAMARINA, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.* **6**, 291; *C.* **1929** II, 1284. Adsorption aus Petroleum-Destillaten durch Aluminiumoxyd-Gel: CHOWDHURY, BAGCHI, *J. indian chem. Soc.* **5**, 111; *C.* **1928** I, 2683. Brechungsexponenten von Gemischen mit Dimethylanilin bei 20° und mit Piperidin bei 13° und 18,5°: AN. Elektrische Leitfähigkeit der binären Systeme mit Dimethylanilin und Äthylanilin: TRI., TSCHERBOW, *Izv. biol. Inst. Perm. Univ.* **6**, 247; *C.* **1929** I, 2147; WOSKRESSENSKAJA, *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **4**, 160; *C.* **1929** I, 2956; mit Methylanilin, Diäthylanilin und Pyridin: WO. Magnetische Susceptibilität des Systems mit Dimethylanilin: TRI., *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 434; *C.* **1927** I, 2635. Magnetische Drehung der binären Systeme mit Dimethylanilin und Piperidin: TRI., *Izv. Inst. fiz.-chim. Anal.* **3**, 437, 438.

Liefert beim Kochen mit alkal. Natriumarsenit-Lösung Natriumsulfoarsenit und einen braunen flockigen Niederschlag (GUTMANN, *B.* **54**, 1411; *Fr.* **66**, 237). Gibt beim Behandeln mit Semicarbazid-hydrochlorid in Sodalösung 1-Allyl-2-thio-hydrazodicarbonamid (ROSENTHALER, *Ar.* **1927**, 113; ARNDT, EISTERT, *B.* **60**, 2600). Beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 180° entsteht nicht, wie PAWLEWSKI (*B.* **39**, 1734) annahm, 1-Allyl-4-oxo-2-thion-tetrahydrochinazolin, sondern vermutlich 3-Allyl-4-oxo-2-thion-tetrahydrochinazolin (GHOSH, *J. indian chem. Soc.* **7**, 983; *C.* **1931** II, 449; vgl. jedoch ROSSI, *G.* **57**, 625). Bei 10 Min. langem Kochen mit Anthranilsäure erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{15}O_3N_3$ (s. bei Anthranilsäure, Syst. Nr. 1889) (R.). Sensibilisierende Wirkung auf photographische Platten: SHEPPARD, *C.* **1926** II, 319.

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1034; vgl. a. FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 567; *C.* **1921** III, 565; COBET, *C.* **1924** I, 1692; GOLDSCHEIDER, JOACHIMOGLU, *Pflügers Arch. Physiol.* **206**, 325; *C.* **1925** I, 545; HEUBNER, *Ar. Pth.* **107** [1925], 133, 151; *C.* **1926** II, 60; KAJIKAWA, *Bio. Z.* **133**, 395. Giftwirkung auf Insektenlarven (Agriotes): TATTERSFIELD, ROBERTS, *C.* **1921** I, 232; auf Protozoen: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 299. Fungicide Wirkung: MYERS, *J. am. med. Assoc.* **89** [1927], 1834. Über Wirkung auf die Tätigkeit von Hefen vgl. KROEMER, *C.* **1923** I, 216; MEIER, *Ar. Pth.* **122**, 147; *C.* **1927** II, 1360.

Literatur über Nachweis und Bestimmung von Allylsenföl: E. GILDEMEISTER, F. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. I [Miltitz 1928], S. 774; W. SCHNEIDER in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. III, 2. Tl. [Wien 1932], S. 1076; C. GRIEBEL in A. BÖMER, A. JUCKENACK, J. TILLMANS, Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VI [Berlin 1934], S. 500. Mikrochemischer Nachweis mit Phenylhydrazin: PIETSCHMANN, *Mikroch.* **2** [1924], 33; durch Oxydation mit Permanganat und Fällung der entstandenen Schwefelsäure mit Bariumchlorid: ROSENTHALER, *Pharm. Acta Helv.* **1**, 77; *C.* **1926** II, 83. Zur Bestimmung in Senfmehlen mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung vgl. LUCE, DOUCET, *C.* **1922** IV, 519; zur Bestimmung durch Überführung in Thiosinamin und Ermittlung des Stickstoffgehalts nach KJELDAHL (JÖRGENSEN, *C.* **1910** I, 375) vgl. COLOMBIER, *C.* **1926** I, 3512.

Verbindung von Allylsenföl mit Kaliumdisulfit $C_4H_5NS + KHSO_3$ (H 218). Zur Konstitution vgl. ROSENTHALER, *Ar.* **1924**, 126. — Reduziert Permanganat in saurer Lösung. Wird durch Bromwasser unter Bildung von Sulfat oxydiert. Zersetzt sich beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure. Gibt beim Erwärmen mit Sodalösung Allylsenföl. Mit Ammoniak entsteht Thiosinamin.

Substitutionsprodukte des Allylamins.

1-Chlor-3-methylamino-propen-(1), Methyl-[γ-chlor-allyl]-amin C_4H_8NCl = $CHCl{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben wenig Methyl-bis-[γ-chlor-allyl]-amin aus 3 Mol Methylamin und 1 Mol γ-Chlor-allylchlorid in Benzol (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 259). — Kp: 125°. — Das Hydrochlorid und das Chloroaurat sind ölig. — Pikrat. F: 91°.

Trimethyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{14}ONCl$ = $CHCl{:}CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus γ-Chlor-allylchlorid und alkoh. Trimethylamin-Lösung unter Kühlung (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 12; vgl. v. BRAUN, KÜHN, *B.* **58**, 2171). Das Bromid erhält man aus γ-Chlor-allylbromid und Trimethylamin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 260). — Das Chlorid liefert bei Einw. von Ozon in Essigsäure und nachfolgender Zersetzung mit siedendem Wasser Betain, Kohlenoxyd und Salzsäure (I., R.). — Chlorid $C_6H_{13}ClN\cdot Cl$. Krystalle (aus Aceton). F: 63°; geht beim Trocknen im Vakuum in ein mikrokrystallines Pulver vom Schmelzpunkt 193° über (I., R.). — Pikrat $C_6H_{13}ClN\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 141° (I., R.).

1-Chlor-3-diäthylamino-propen-(1), Diäthyl-[γ-chlor-allyl]-amin $C_7H_{14}NCl$ = $CHCl{:}CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus γ-Chlor-allylchlorid und Diäthylamin (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 11). — Flüssigkeit. Kp_9: 55°. — Gibt bei der Ozonspaltung in Ligroin und Zersetzung des Ozonids mit siedendem Wasser Diäthylamino-acetaldehyd (?), Kohlenoxyd und Salzsäure. — Hydrochlorid. Tafeln (aus Aceton). F: 221°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_7H_{14}NCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 78°.

Triäthyl-[γ-chlor-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{20}ONCl$ = $CHCl{:}CH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$ (H 219). *B.* Das Chlorid entsteht durch Kochen von γ-Chlor-allylchlorid mit Triäthylamin in Alkohol unter Feuchtigkeitsabschluß (INGOLD, ROTHSTEIN, *Soc.* **1929**, 12). Das Jodid erhält man beim Erwärmen von Diäthyl-[γ-chlor-allyl]-amin mit Äthyljodid in Alkohol (I., R.). — Die Salze geben beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung Triäthyl-[α-äthoxy-allyl]-ammoniumhydroxyd (S. 563). — Jodid. Nadeln (aus Aceton). F: 210°. — Pikrat $C_9H_{19}ClN\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 125°.

Methyl-bis-[γ-chlor-allyl]-amin $C_7H_{11}NCl_2$ = $(CHCl{:}CH\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge neben Methyl-[γ-chlor-allyl]-amin aus 3 Mol Methylamin und 1 Mol γ-Chlor-allylchlorid in Benzol (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 259). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 88°. — Das Hydrochlorid, das Chloroaurat und das Jodmethylat sind ölig.

Methyl-[γ-chlor-allyl]-cyanamid $C_5H_7N_2Cl$ = $CHCl{:}CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten aus Methyl-bis-[γ-chlor-allyl]-amin oder Methyl-[γ-chlor-allyl]-benzylamin und Bromcyan (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 260, 262). Neben nicht näher beschriebenem Methyl-[γ-brom-allyl]-cyanamid und anderen Produkten aus Methyl-[γ-chlor-allyl]-[γ-brom-allyl]-amin und Bromcyan (v. B., K., W.). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 113—114°.

2-Chlor-3-methylamino-propen-(1), Methyl-[β-chlor-allyl]-amin C_4H_8NCl = $CH_2{:}CCl\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-bis-[β-chlor-allyl]-amin aus 3 Mol Methylamin und 1 Mol β.γ-Dichlor-propylen (H **1**, 199) in Benzol (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 255). — Flüssigkeit. Kp: 112°. Leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 156°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Pikrat. F: 110°.

Trimethyl-[β-chlor-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{14}ONCl$ = $CH_2{:}CCl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Bromid $C_6H_{13}ClN\cdot Br$. *B.* Aus β-Chlor-γ-brom-propylen und Trimethylamin in alkoh. Lösung (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 256). F: 147°.

Methyl-bis-[β-chlor-allyl]-amin $C_7H_{11}NCl_2$ = $(CH_2:CCl\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$. *B.* In geringerer Menge neben Methyl-[β-chlor-allyl]-amin aus 3 Mol Methylamin und 1 Mol β.γ-Dichlor-propylen (H 1, 199) in Benzol (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 255). — Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Kp_{14}: 70°. — Liefert bei der Einw. von Bromcyan zuletzt auf dem Wasserbad Methyl-tris-[β-chlor-allyl]-ammoniumbromid, Methyl-[β-chlor-allyl]-cyanamid und β-Chlor-γ-brom-propylen. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. F: ca. 125°. — Pikrat. Orangegelb. F: 95°.

Dimethyl-bis-[β-chlor-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{15}ONCl_2$ = $(CH_2:CCl\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_8H_{14}Cl_2N\cdot I$. *B.* Aus Methyl-bis-[β-chlor-allyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 255). Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 130° zu einem braunen Öl.

Methyl-tris-[β-chlor-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONCl_3$ = $(CH_2:CCl\cdot CH_2)_3N(CH_3)\cdot OH$. — Bromid $C_{10}H_{15}Cl_3N\cdot Br$. *B.* Neben anderen Produkten aus Methyl-bis-[β-chlor-allyl]-amin und Bromcyan zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 255). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 133°.

Methyl-[β-chlor-allyl]-cyanamid $C_5H_7N_2Cl$ = $CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten aus Methyl-bis-[β-chlor-allyl]-amin und Bromcyan zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 255). Entsteht ferner neben anderen Produkten bei der Einw. von Bromcyan auf Methyl-[β-chlor-allyl]-[β-brom-allyl]-amin (v. B., K., W., *A.* **449**, 258) und auf Methyl-[β-chlor-allyl]-[γ-brom-allyl]-amin (v. B., K., W., *A.* **449**, 263). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 104—106°; Kp_{15}: 106—110°.

Trimethyl-[γ-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{14}ONBr$ = $CHBr:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus γ-Brom-allylbromid und Trimethylamin (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **58**, 2170). — Bromid $C_6H_{13}BrN\cdot Br$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). Nicht rein erhalten. Erweicht bei 140° und schmilzt bei ca. 190°. Gibt ein ockergelbes Platindoppelsalz, das sich bei ca. 250° zersetzt.

Methyl-[γ-chlor-allyl]-[γ-brom-allyl]-amin $C_7H_{11}NClBr$ = $CHBr:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CHCl$. *B.* Aus 2 Mol Methyl-[γ-chlor-allyl]-amin und 1 Mol γ-Brom-allylbromid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 260). — Flüssigkeit von Amingeruch. Kp_{14}: 102° bis 103°. — Liefert bei der Einw. von Bromcyan ein Gemisch von α-Chlor-γ-brom-propylen und α.γ-Dibrom-propylen sowie ein Gemisch von Methyl-[γ-chlor-allyl]-cyanamid und nicht näher beschriebenem Methyl-[γ-brom-allyl]-cyanamid.

Methyl-[β-chlor-allyl]-[γ-brom-allyl]-amin $C_7H_{11}NClBr$ = $CHBr:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus 2 Mol Methyl-[β-chlor-allyl]-amin und 1 Mol γ-Brom-allylbromid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 263). — Flüssigkeit von Amingeruch. Kp_{14}: 98—100°. — Bei der Einw. von Bromcyan entstehen γ-Brom-allylbromid und Methyl-[β-chlor-allyl]-cyanamid. — Gibt ein öliges Hydrochlorid, ein öliges Pikrat und ein sehr hygroskopisches Jodmethylat.

Methyl-[β-brom-allyl]-amin C_4H_8NBr = $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Methylamin und β-Brom-allylbromid in Benzol, neben Methyl-bis-[β-brom-allyl]-amin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 256). — Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Kp: 135°. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. F: ca. 160°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 134—135°.

Trimethyl-[β-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{14}ONBr$ = $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (vgl. H 219). — Bromid $C_6H_{13}BrN\cdot Br$. *B.* Aus Trimethylamin und β-Brom-allylbromid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 257). F: 202°.

Methyl-[β-chlor-allyl]-[β-brom-allyl]-amin $C_7H_{11}NClBr$ = $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CCl:CH_2$. *B.* Aus 2 Mol Methyl-[β-chlor-allyl]-amin und 1 Mol β-Brom-allylbromid zuletzt auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 257). — Öl. Kp_{14}: 88°. — Mit Bromcyan erhält man β-Chlor-allylbromid im Gemisch mit β-Brom-allylbromid sowie Methyl-[β-chlor-allyl]-cyanamid im Gemisch mit Methyl-[β-brom-allyl]-cyanamid. — Hydrochlorid. F: 151°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat. F: 95°.

Methyl-[β-brom-allyl]-[γ-brom-allyl]-amin $C_7H_{11}NBr_2$ = $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CHBr$. *B.* Aus 2 Mol Methyl-[β-brom-allyl]-amin und γ-Brom-allylbromid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 262). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 110—112°. — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan γ-Brom-allylbromid, Methyl-[β-brom-allyl]-cyanamid und andere Produkte. — Pikrat. F: 166°.

Methyl-bis-[β-brom-allyl]-amin $C_7H_{11}NBr_2$ = $(CH_2:CBr\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$. *B.* Neben wenig Methyl-[β-brom-allyl]-amin aus Methylamin und β-Brom-allylbromid in Benzol (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 256). — Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Kp_{14}: 100—102°. — Hydrochlorid. F: 160°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 96—98°.

Dimethyl-[β-chlor-allyl]-[β-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{15}ONClBr$ = $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CCl:CH_2)\cdot OH$. — Jodid. *B.* Aus Methyl-[β-chlor-allyl]-[β-brom-allyl]-amin und Methyljodid unter Ausschluß von Feuchtigkeit (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 258). Zerfließlich.

Dimethyl-[β-brom-allyl]-[γ-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{15}ONBr_2$ = $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH:CHBr)\cdot OH$. — Jodid. *B.* Aus Methyl-[β-brom-allyl]-[γ-brom-allyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 262). Krystalle. F: 140°.

Dimethyl-bis-[β-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{15}ONBr_2$ = $(CH_2:CBr\cdot CH_2)_2N(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid. *B.* Aus Methyl-bis-[β-brom-allyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 257). Nadeln. Färbt sich bei 150° gelb, schmilzt bei 163°.

Methyl-tris-[β-brom-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}ONBr_3$ = $(CH_2:CBr\cdot CH_2)_3N(CH_3)\cdot OH$. — Bromid $C_{10}H_{15}Br_3N\cdot Br$. *B.* Neben anderen Produkten aus Methyl-bis-[β-brom-allyl]-amin und Bromcyan (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 257). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 162°.

Methyl-[β-brom-allyl]-cyanamid $C_5H_7N_2Br$ = $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf Methyl-bis-[β-brom-allyl]-amin, Methyl-[β-chlor-allyl]-[β-brom-allyl]-amin, Methyl-[β-brom-allyl]-[γ-brom-allyl]-amin und Methyl-[β-brom-allyl]-benzyl-amin (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 257, 258, 259, 263). — Öl. Kp_{13}: 114—116°.

[β-Brom-allyl]-isothiocyanat, [β-Brom-allyl]-senföl C_4H_4NBrS = $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot N:CS$ (H 220). *B.* Aus β-Brom-allylbromid und Ammoniumrhodanid in Alkohol unter Eiskühlung (v. BRAUN, KÜHN, WEISMANTEL, *A.* **449**, 264). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 98—100°.

Trimethyl-[β.γ-dibrom-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{13}ONBr_2$ = $CHBr:CBr\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Die beiden möglichen stereoisomeren Bromide bilden sich bei der Einw. von Trimethylamin auf eine Lösung von 1.2.3-Tribrom-propen in Alkohol (v. BRAUN, KÜHN, *B.* **58**, 2172). — Beide Bromide zerfallen beim Erhitzen im Vakuum in 1.2.3-Tribrom-propen und Trimethylamin. — Höherschmelzendes Bromid $C_6H_{12}Br_2N\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215°. In Alkohol schwerer löslich als das niedrigerschmelzende Bromid. Löslich in heißem Alkohol. — Niedrigerschmelzendes Bromid $C_6H_{12}Br_2N\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 165—170°. Leicht löslich in Alkohol.

3. Amine C_4H_9N.

1. ***1-Amino-buten-(1), α-Butenylamin*** C_4H_9N = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot NH_2$.

[α-Butenyl]-carbamidsäure-methylester $C_6H_{11}O_2N$ = $C_2H_5\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Butylidencarbamidsäure-methylester, S. 19.

2. ***4-Amino-buten-(1), γ-Butenylamin*** C_4H_9N = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

4-Dimethylamino-buten-(1), Dimethyl-γ-butenyl-amin $C_6H_{13}N$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 220; E I 395). *B.* Bei der Destillation von Tetramethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, neben anderen Produkten (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3554).

4-Diäthylamino-buten-(1), Diäthyl-γ-butenyl-amin $C_8H_{17}N$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Allylmagnesiumchlorid auf Diäthylaminomethyl-butyläther in wasserfreiem Äther (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **123**, 540). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp_{767}: 132°. — Gibt mit Methyljodid ein in Wasser leicht lösliches Jodmethylat, dessen freie Base beim Erhitzen langsam in Butadien-(1.3) und Methyldiäthylamin zerfällt. — Pikrat. F: 60°.

3. ***1-Amino-buten-(2), β-Butenylamin, Crotylamin*** C_4H_9N = $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 221; E I 395). *B.* Bei der Hydrierung von Crotonitril (im Gemisch mit Isocrotonitril) in Gegenwart von Nickel bei 200—210°, neben anderen Produkten (MAILHE, *Bl.* [4] **27**, 227; *A. ch.* [9] **13**, 222). Bei der Destillation von 2-Crotyl-3-imino-phthalimidin (Syst. Nr. 3210) mit Barytwasser (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1401). — Hydrochlorid. Löslich in Alkohol (SL., TSCH.).

Trimethyl-crotyl-ammoniumhydroxyd $C_7H_{17}ON$ = $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Bromid $C_7H_{16}N\cdot Br$. *B.* Bei der Einw. von 1-Brom-buten-(2) auf Trimethylamin in Benzol (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 542). Hygroskopische Krystalle. F: 165°.

Methyl-crotyl-cyanamid $C_6H_{10}N_2$ = $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten aus Methyl-crotyl-cinnamyl-amin oder Methyl-crotyl-[4-methyl-benzyl]-amin beim Erwärmen mit Bromcyan (v. BRAUN, ENGEL, *A.* **436**, 314, 318). — Kp_{55}: 92—93°; Kp_{45}: 80—85°.

1-Crotyl-biguanid, N-β-Butenyl-N'-guanyl-guanidin $C_6H_{13}N_5 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Crotylamin-hydrochlorid mit Cyanguanidin auf 130—140° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1401). — $2C_6H_{13}N_5 + H_2SO_4$. F: 165—168° (SL., TSCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Aceton (SL., TSCH.). Wirkung auf den Blutzucker bei Kaninchen und Hunden: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 297; *C.* **1929** II, 1938.

β-Butenyl-isothiocyanat, Crotylsenföl $C_5H_7NS = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N:CS$ (H 221; E I 395). *B.* Durch Einw. von Ammoniumrhodanid auf 1-Brom-buten-(2) in alkoh. Lösung und folgende Destillation des Reaktionsprodukts (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 546). — Kp: 158—159°. — Gibt mit Anilin N-β-Butenyl-N'-phenyl-thioharnstoff.

4. Amine $C_5H_{11}N$.

1. ***5-Amino-penten-(1), δ-Pentenylamin*** $C_5H_{11}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$.

5-Dimethylamino-penten-(1), Dimethyl-δ-pentenyl-amin $C_7H_{15}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2$ (H 222; E I 395). *Darst.* In ca. 82% Ausbeute durch Destillation von N.N-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd unter Ausschluß von Kohlendioxyd (v. BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *A.* **472**, 130, 134). — Kp: 117—118°.

2. ***4-Amino-penten-(2), [Penten-(2)-yl-(4)]-amin, α.γ-Dimethyl-allylamin*** $C_5H_{11}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

4-Diäthylamino-penten-(2), Diäthyl-[penten-(2)-yl-(4)]-amin, Diäthyl-[α.γ-dimethyl-allyl]-amin $C_9H_{19}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-penten-(2) mit Diäthylamin auf dem Dampfbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 473215; *C.* **1929** I, 3037; *Frdl.* **16**, 2919). — Öl. Kp: 148—151°. Reagiert alkalisch.

4-Propylamino-penten-(2), Propyl-[penten-(2)-yl-(4)]-amin, Propyl-[α.γ-dimethyl-allyl]-amin $C_8H_{17}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-penten-(2) mit Propylamin (I. G. Farbenind., D.R.P. 473215; *C.* **1929** I, 3037; *Frdl.* **16**, 2919). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: ca. 145—150°. Reagiert alkalisch.

4-Dipropylamino-penten-(2), Dipropyl-[penten-(2)-yl-(4)]-amin, Dipropyl-[α.γ-dimethyl-allyl]-amin $C_{11}H_{23}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-penten-(2) mit Dipropylamin (I.G. Farbenind., D.R.P. 473215; *C.* **1929** I, 3037; *Frdl.* **16**, 2919). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp: ca. 182—183°. Reagiert alkalisch.

3. ***1-Amino-2-methyl-buten-(1), β-Methyl-β-äthyl-vinylamin*** $C_5H_{11}N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot NH_2$.

1-Chlor-1-diäthylamino-2-methyl-buten-(1) $C_9H_{18}NCl = C_2H_5\cdot C(CH_3):CCl\cdot N(C_2H_5)_2$ s. S. 600.

4. ***3-Amino-2-methyl-buten-(2), α.β.β-Trimethyl-vinylamin*** $C_5H_{11}N = (CH_3)_2C:C(CH_3)\cdot NH_2$.

Trimethyl-trimethylvinyl-ammoniumhydroxyd, Trimethylneurin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2C:C(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 223). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1085.

3-Diäthylamino-2-methyl-buten-(2), Diäthyl-trimethylvinyl-amin $C_9H_{19}N = (CH_3)_2C:C(CH_3)\cdot N(C_2H_5)_2$. — $C_9H_{19}N + HCl$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die äther. Lösung von 3-Diäthylamino-2-methyl-butanol-(2) (KRASSUSKI, KIPRIJANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 72; *C.* **1925** II, 1675). F: 149°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

5. ***4-Amino-2-methyl-buten-(2), γ.γ-Dimethyl-allylamin*** $C_5H_{11}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 475; SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2273. — *B.* Aus Isoprenmonohydrobromid durch Einw. von Hexamethylentetramin in Chloroform, nachfolgende Hydrolyse und Destillation (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 179; *C.* **1928** I, 2075). Beim Erhitzen von 4-Jod-2-methyl-buten-(2) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2275). Aus Galegin durch Erhitzen auf 180—190° in Gegenwart von Wasser (TANRET, *C. r.* **158** [1914], 1427; *Bl.* [4] **15**, 620), durch Erhitzen mit Barytwasser auf 100° (T.), durch Destillation des Sulfats mit gebranntem Kalk (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 832) oder durch Kochen des Sulfats mit Barytwasser (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 477). Beim Destillieren von N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-phthalimid mit Barytwasser (SPÄ., SPI.). — Kp: 105—108° (T.; B., WH.). D_{18}^{18}: 0,779 (B., WH.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (SU.). — Entfärbt Permanganat und Bromwasser (B., WH.). Beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure entsteht β(oder γ)-Chlor-isoamylamin-hydrochlorid; analog erhält man mit Bromwasserstoffsäure β(oder γ)-Brom-isoamylamin-hydrobromid (B., WH.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure γ-Oxy-isoamylamin (B., WH.). Das

Hydrochlorid liefert beim Aufbewahren mit Dinatrium-cyanamid in Alkohol und Kochen mit alkoh. Salzsäure Galegin (SPÄTH, SPITZY). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Cyanguanidin auf 130—140° entsteht 1-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-biguanid-hydrochlorid (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**. 1401).

Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). Etwas hygroskopisch; sehr leicht löslich (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 833). — $C_5H_{11}N + HAuCl_4$ (im Vakuum). F: 81° (unter Sintern bei 75°) (B., WH.). — $2C_5H_{11}N + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle (aus Wasser), Nadeln. F: 194—196° (TANRET, *Bl.* [4] **15**, 620), 194—197° (B., WH.), 191—192° (Zers.; im evakuierten Röhrchen) (SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2278). Der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig (SPÄTH, SPITZY). — Pikrat $C_5H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 138,5—139,5° (B., WH.), 140° (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 477), 139—140° (SPÄTH, SPITZY). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (B., WH.).

Butyl-bis-[γ.γ-dimethyl-allyl]-amin $C_{14}H_{27}N = [(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2]_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoprenmonohydrobromid und n-Butylamin in Äther (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 180; *C.* **1928** I, 2075). — Kp_{749}: 197—198° (unter Polymerisation); Kp_{28}: 80—85°. D^{26}: 0,8321. n_D^{26}: 1,451. Unlöslich in Wasser. — $2C_{14}H_{27}N + H_4Fe(CN)_6$.

4-Guanidino-2-methyl-buten-(2), [γ.γ-Dimethyl-allyl]-guanidin, Galegin $C_6H_{13}N_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form.

Zur Konstitution vgl. BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 827; SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 474; SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2273. — *V.* Zu ca. 0,5% in den Samen von Galega officinalis (TANRET, *C. r.* **158** [1914], 1182, 1426; *Bl.* [4] **15**, 613). Findet sich auch in den Blättern von Galega officinalis (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **83**, 249; *C.* **1926** I, 695). — *B.* Beim Aufbewahren von γ.γ-Dimethyl-allylamin-hydrochlorid mit Dinatrium-cyanamid in Alkohol und Kochen mit alkoh. Salzsäure (SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2278). — Isolierung aus Samen von Galega officinalis: TANRET; BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 829; SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 476; M., *Z. Biol.* **83**, 243.

Sehr hygroskopische Krystalle. F: 60—65° (TANRET, *C. r.* **158**, 1183, 1426; *Bl.* [4] **15**, 616). Läßt sich selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillieren (T.). Zieht an der Luft begierig Kohlendioxyd an (T.). Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, nur spurenweise löslich in Äther, Chloroform und Petroläther (T.); leicht löslich in Amylalkohol (SPÄTH, PROKOPP, *B.* **57**, 476). Ist mit Wasser- und Alkoholdämpfen teilweise flüchtig (T.). Ist optisch inaktiv (T.; SPÄ., PR.). — Beim Erhitzen von feuchtem Galegin auf 180—190° erhält man 4-Amino-2-methyl-buten-(2) und eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung $C_8H_{11}N_9$, die bei ca. 260° in Nadeln sublimiert (T.; SPÄ., PR.; vgl. SPÄ., SPITZY, *B.* **58**, 2273). Wird durch wäßr. Permanganat-Lösung bei Zimmertemperatur unter Bildung von Aceton oxydiert (SPÄ., PR.). Bei der Oxydation des Sulfats mit der äquimolekularen Menge Bariumpermanganat in 5%iger Schwefelsäure in der Hitze erhält man Aceton und Guanidinoessigsäure (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 831). Das Sulfat wird in wäßr. Lösung durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumchlorid und wenig Salzsäure oder in Gegenwart von Palladium-Tierkohle zu Dihydrogaleginsulfat reduziert (B., WH.; SPÄ., PR.). Beim Kochen von Galeginpikrat mit verd. Schwefelsäure entsteht Oxydihydrogaleginsulfat (B., WH.). Galegin liefert beim Erhitzen mit Barytwasser 4-Amino-2-methyl-buten-(2) und Harnstoff (T.; SPÄ., PR.; vgl. SPÄ., SPI.). Gibt bei Einw. von Dimethylsulfat und Barytlauge bei Zimmertemperatur eine Verbindung $C_8H_{15}N_3$ (S. 673) (MÜLLER, *Z. Biol.* **83**, 244; *C.* **1926** I, 695). Bei kurzem Kochen mit Acetylaceton in Gegenwart von wenig Zinkchlorid entsteht 2-[γ.γ-Dimethyl-allylamino]-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. Nr. 3565) (T.). Beim Erhitzen mit Benzil erhält man Benzilgalegin (Syst. Nr. 677) (T.). Galegin gibt bei Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge ein Dibenzoylderivat (Syst. Nr. 920) (T.). Analog entsteht mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Kalilauge ein Bis-3-nitro-benzoyl-Derivat (SPÄ., SPI.). Beim Kochen des Sulfats mit wäßr. Oxalsäure-Lösung entsteht Oxydihydrogalegin (M.; vgl. SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 94). Bei gelindem Erhitzen von Galegindicarbonat mit 2 Tln. Diäthyloxalat erhält man Äthoxalylgalegin (S. 673) und geringe Mengen Oxalylgalegin (Syst. Nr. 3614) (T.).

Galegin gibt bei Einw. von Fäulnisbakterien Oxydihydrogalegin (M.). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1254. — Galeginsulfat löst sich in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und 10% Salpetersäure mit gelber Farbe (TANRET, *Bl.* [4] **15** [1914], 615). Mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure entsteht eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Wasser nicht verschwindet (T.). Galeginsulfat gibt bei $^1/_4$-stdg. Stehenlassen mit Nitroprussidnatrium in sehr verdünnter alkalischer Lösung eine rote Färbung (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 829). Eine stark alkalische Lösung von Galegin liefert mit einigen Tropfen einer 0,1%igen Lösung von α-Naphthol in 70%igem Alkohol und einigen Tropfen einer ca. 5%igen Natriumhypochlorit-Lösung eine weinrote Färbung (POLLER, *B.* **59**, 1928); quantitative Bestimmung

auf Grund dieser Reaktion: A. WINTERSTEIN in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, IV. Bd., 3. Tl. [Wien 1933], S. 161. Bei schwachem Erwärmen des Sulfats mit Diacetyl und Natronlauge in sehr verd. Lösung entsteht die für Guanidinderivate charakteristische blaßrote Färbung (B.; WH.). — Galegin läßt sich durch Zersetzung mit Natriumhypobromit-Lösung ziemlich quantitativ bestimmen (T., *C. r.* **158**, 1429; *Bl.* [4] **15**, 619).

$C_6H_{13}N_3 + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: ca. 60° (TANRET, *C. r.* **158**, 1183; *Bl.* [4] **15**, 616). Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol. Die wäßr. Lösung ist alkalisch gegen Lackmus. — $2C_6H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 227° (Maquennescher Block) (T.), 225—226° (im evakuierten Röhrchen) (SPÄTH, SPITZY, *B.* **58**, 2279). Löst sich bei 19° in 23,3 Tln. Wasser und in 382 Tln. 95%igen, 48 Tln. 80%igen und 23 Tln. 60%igen Alkohol; sehr leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol (T.). Reagiert neutral gegen Phenolphthalein, sehr schwach alkalisch gegen Lackmus (T.). Wird durch die meisten Alkaloid-Reagenzien, nicht aber durch Quecksilber(II)-chlorid gefällt (T.). — $C_6H_{13}N_3 + HNO_3$. Nadeln. F: 108° (im geschmolzenen Capillarrohr) (T.). Löslich bei 17° in 22,3 Tln. Wasser und in 3,9 Tln. 95%igen Alkohol. — $4C_6H_{13}N_3 + 12WO_3 + SiO_2 + 2H_2O$. Grünlichgelbe Krystalle (T.). — $C_6H_{13}N_3 + HAuCl_4$. Krystalle (aus Salzsäure). F: 156° (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **83**, 247). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure. — $2C_6H_{13}N_3 + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle oder (bei langsamem Verdunsten der Lösung) rote Krystalle. F: 123° (im zugeschmolzenen Capillarrohr) (T.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat $2C_6H_{13}N_3 + H_2C_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 192—195° (Maquennescher Block) (T.). Leicht löslich in Wasser. — Saures Carbonat $C_6H_{13}N_3 + CO_2$(?). *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine gleiche Mengen Galeginsulfat und Soda enthaltende wäßrige Lösung (T.). Plättchen. Beginnt sich im geschlossenen Röhrchen von 120° ab zu zersetzen und schmilzt bei 138° unter Gasentwicklung. Löslich bei 18° in 60 Tln. Wasser und in 44 Tln. 95%igen und 37 Tln. 80%igen Alkohol. Gibt beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd ab. — Pikrat $C_6H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 180° (Maquennescher Block) (T.), 180—181° (SPÄTH, SPITZY). — Pikrolonat $C_6H_{13}N_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 254° (M.).

Verbindung $C_6H_{15}N_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Barytlauge auf Galegin bei gewöhnlicher Temperatur (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **83**, 244; *C.* **1926** I, 695). — $C_6H_{15}N_3 + HAuCl_4$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 147° (unkorr.).

N-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-N'-äthoxalyl-guanidin, Äthoxalylgalegin $C_{10}H_{17}O_3N_3 = (CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Neben wenig Oxalylgalegin bei gelindem Erhitzen von Galegincarbonat mit 2 Gewichtsteilen Diäthyloxalat (TANRET, *C. r.* **158** [1914], 1428; *Bl.* [4] **15**, 622). — Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 88° (im geschlossenen Röhrchen). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser.

1-[γ.γ-Dimethyl-allyl]-biguanid $C_7H_{15}N_5 = (CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot C(NH_2){:}NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von γ.γ-Dimethyl-allylamin-hydrochlorid mit Cyanguanidin auf 130—140° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1401). — $2C_7H_{15}N_5 + H_2SO_4$. F: 153—154° (SL., TSCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aceton (SL., TSCH.). Wirkung auf den Blutzucker bei Kaninchen und Hunden: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 297; *C.* **1929** II, 1938.

Bis-[γ.γ-dimethyl-allyl]-cyanamid $C_{11}H_{18}N_2 = [(CH_3)_2C{:}CH\cdot CH_2]_2N\cdot CN$. *B.* Aus γ.γ-Dimethyl-allylbromid bei längerem Schütteln mit Natriumcyanamid in Wasser in der Kälte (STAUDINGER, D.R.P. 404174; *C.* **1925** I, 1242; *Frdl.* **14**, 1443) oder neben Methyl-[γ.γ-dimethyl-allyl]-äther bei Einw. von Calciumcyanamid und methylalkoholisch-wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 180; *C.* **1928** I, 2075). — Kp_{20}: 142—145° (SU.); Kp_{13}: 141,5—142° (ST.). D^{25}: 0,8957 (SU.).

5. Amine $C_6H_{13}N$.

1. ***5-Amino-hexen-(1), [Hexen-(1)-yl-(5)]-amin*** $C_6H_{13}N = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

1-[Hexen-(1)-yl-(5)]-biguanid, 1-[α-Methyl-γ-vinyl-propyl]-biguanid $C_8H_{17}N_5 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot C(NH_2){:}NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von [Hexen-(1)-yl-(5)]-amin-hydrochlorid mit Cyanguanidin auf 130—140° (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1402). — $2C_8H_{17}N_5 + H_2SO_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 226° (SL., TSCH.). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol (SL., TSCH.). Wirkung auf den Blutzucker bei Hunden und Kaninchen: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 297; *C.* **1929** II, 1938.

2. ***4-Amino-hexen-(2), [Hexen-(2)-yl-(4)]-amin*** $C_6H_{13}N = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

4-Diäthylamino-hexen-(2), Diäthyl-[hexen-(2)-yl-(4)]-amin $C_{10}H_{21}N = CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-hexen-(2) mit Diäthylamin auf

dem Dampfbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 487787; *C.* **1930** I, 1050; *Frdl.* **16**, 310). — Leicht bewegliches, alkalisch reagierendes Öl. Kp: 168°.

6. 3-Amino-2-methyl-hexen-(4) $C_7H_{15}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH(CH_3)_2$.

3-Diäthylamino-2-methyl-hexen-(4) $C_{11}H_{23}N = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH[N(C_2H_5)_2]\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-2-methyl-hexen-(4) mit Diäthylamin auf dem Dampfbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 487787; *C.* **1930** I, 1050; *Frdl.* **16**, 310). — Leicht bewegliches, alkalisch reagierendes Öl. Kp: ca. 175°.

7. 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) $C_8H_{17}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ (H 226). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von gewöhnlichem Methylheptenon in 7—8%igem alkoholischen Ammoniak mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 15—20° (MIGNONAC, *C. r.* **172**, 226). — Kp: 166—168°.

6-Dimethylamino-2-methyl-hepten-(2) $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-2-methyl-hepten-(2) mit einer 30%igen alkoholischen Dimethylamin-Lösung im Rohr auf 180° (HELFERICH, DOMMER, *B.* **53**, 2010). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{15}: 69°. D_4^{18}: 0,7965. n_D^{18}: 1,4440. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

6-Formamino-2-methyl-hepten-(2) $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) mit 75%iger Ameisensäure (HELFERICH, DOMMER, *B.* **53**, 2011). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{13}: 143°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Ozonisieren in Eisessig und Behandeln des mit Äther versetzten Reaktions-Gemisches mit Zinkstaub geringe Mengen γ-Formamino-n-valeraldehyd (S. 765). Zeigt beim Erwärmen mit Wasser schwach stechenden, beim Erwärmen mit 33%iger Kalilauge zu starkem Husten reizenden Geruch.

6-Acetamino-2-methyl-hepten-(2) $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) mit Acetanhydrid (HELFERICH, DOMMER, *B.* **53**, 2012). — Öl. Kp_{13}: 150—151°. D_4^{18}: 0,9142. n_D^{18}: 1,4651. Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Ozonspaltung in Eisessig unter Eiskühlung und Einw. von Zinkstaub auf das mit Äther versetzte Reaktionsgemisch γ-Acetamino-n-valeraldehyd. Beim Kochen mit 30%iger Kalilauge entwickeln sich zu starkem Husten reizende Dämpfe.

6-Propionylamino-2-methyl-hepten-(2) $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-hepten-(2) und Propionylchlorid unter Eiskühlung (HELFERICH, DOMMER, *B.* **53**, 2013). — Öl. Kp_{14}: 156°. D_4^{18}: 0,9084. n_D^{18}: 1,4648. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Ozonspaltung in Eisessig, nachfolgenden Behandlung mit Zinkstaub und Destillation des intermediär entstandenen γ-Propionylamino-n-valeraldehyds im Vakuum 1-Propionyl-2-methyl-Δ^4-pyrrolin. Beim Erwärmen mit 33%iger Kalilauge entwickeln sich zu starkem Husten reizende Dämpfe.

8. 8-Amino-2.6-dimethyl-octen-(2), Menthonylamin $C_{10}H_{21}N = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form (H 227). Das nach WALLACH (*A.* **278**, 312) dargestellte Präparat ist rechtsdrehend, aber wahrscheinlich nicht optisch einheitlich (v. BRAUN, KRÖPER, REINHARDT, *B.* **62**, 1303). — Kp_{18}: 96—98°. α: +0,55° bis 0,6° (l = 1 dm). — Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Tierkohle Dihydromenthonylamin-hydrochlorid (S. 657). — $C_{10}H_{21}N + HCl$. F: 127—129°. $[\alpha]_D$: +0,5° (Wasser; c = 16).

9. 11-Amino-tridecen-(1), α-Äthyl-ω-undecenylamin $C_{13}H_{27}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_8\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Tridecen-(1)-on-(11)-oxim mit Natrium und absol. Alkohol (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 936). — $C_{13}H_{27}N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 85—86°.

10. 11-Amino-tetradecen-(1), α-Propyl-ω-undecenylamin $C_{14}H_{29}N = CH_2:CH\cdot[CH_2]_8\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Tetradecen-(1)-on-(11)-oxim mit Natrium und absol. Alkohol (LÉVY, WELLISCH, *Bl.* [4] **45**, 938). — $C_{14}H_{29}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 68—69°.

11. 1-Amino-heptadecen-(8), ϑ-Heptadecenylamin $C_{17}H_{35}N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot NH_2$.

ϑ-Heptadecenylcarbamidsäure-methylester $C_{19}H_{37}O_2N = C_8H_{17}\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Erwärmen von Elaidinhydroxamsäure-acetat (E II **2**, 443) mit Natriummethylat-Lösung auf 70° (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1148). — F: 85—86°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Erwärmen von Oleinhydroxamsäure-acetat mit Natriummethylat-Lösung auf 40° (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1148). — F: 40° bis 41°.

ϑ-Heptadecenylcarbamidsäure-äthylester, ϑ-Heptadecenyl-urethan $C_{20}H_{39}O_2N = C_8H_{17}\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen von Olein- oder Elaidinhydroxamsäure mit mehr als 2 Mol Acetanhydrid in wenig Aceton auf dem Wasserbad und folgenden Erwärmen des entstandenen, nicht trennbaren Gemisches der ϑ-Heptadecenyl-isocyanate mit Alkohol (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1148). Beim Erwärmen von Elaidinhydroxamsäure-acetat mit Natriumäthylat-Lösung auf 70° (N., P.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 87—88°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Olein- oder Elaidinhydroxamsäure und Acetanhydrid s. bei der höherschmelzenden Form. Beim Erwärmen von Oleinhydroxamsäure-acetat mit Natriumäthylat-Lösung auf 40° (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1148). — Krystalle (aus Ligroin). F: 42—43°.

Di-[ϑ-heptadecenyl]-harnstoff $C_{35}H_{68}ON_2 = (C_8H_{17}\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot NH)_2CO$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Erwärmen von Elaidinhydroxamsäure-acetat mit überschüssiger Alkalicarbonat-Lösung auf dem Wasserbad (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1148). — F: 92—93°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Erwärmen von Oleinhydroxamsäure-acetat mit überschüssiger Alkalicarbonat-Lösung auf dem Wasserbad (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* **44**, 1147). — Nadeln (aus Chloroform). F: 59°. Unlöslich in warmem Alkohol.

3. Monoamine $C_nH_{2n-1}N$.

1. Aminoäthin, Acetylenylamin $C_2H_3N = CH:C\cdot NH_2$.

Trimethyl-acetylenyl-ammoniumhydroxyd $C_5H_{11}ON = CH:C\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 228). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1087.

2. 3-Amino-propin, Propargylamin $C_3H_5N = CH:C\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Methyl-propargyl-cyanamid $C_5H_6N_2 = CH:C\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Neben Benzylbromid beim Erwärmen von Methyl-propargyl-benzylamin mit Bromcyan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, FUSSGÄNGER, KÜHN, *A.* **445**, 208). — Öl. Kp_{12}: 90°.

3. 5-Amino-pentadien-(1.2) $C_5H_9N = CH_2:C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

5-Dimethylamino-pentadien-(1.2), Dimethylpiperidein $C_7H_{13}N = CH_2:C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. Diese Konstitution kommt der H **4**, 229 als 1-Dimethylamino-pentadien-(1.4) (?) beschriebenen Verbindung zu (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **61**, 1092, 1095). — Kp: 136—138°. D_4^{20}: 0,7979. n_D^{20}: 1,4635. — Beständig gegen kurzes Erwärmen mit verd. Schwefelsäure. Gibt bei Einw. von Wasserstoff in schwach salzsaurer Lösung in Gegenwart einer Spur Palladium 1-Dimethylamino-pentan. — $C_7H_{13}N + HAuCl_4$. Flockiger gelber Niederschlag. Erweicht beim Erwärmen allmählich und wird dann flüssig.

Trimethyl-[pentadien-(1.2)-yl-(5)]-ammoniumhydroxyd, Dimethylpiperidein-hydroxymethylat $C_8H_{17}ON = CH_2:C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (vgl. H 229). — Chlorid. Nicht rein erhalten (v. BRAUN, TEUFFERT, *B.* **61**, 1096). Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich weitgehend mit Wasser. — Jodid $C_8H_{16}N\cdot I$. F: 257°. Wird durch heißes Wasser weitgehend zersetzt (v. B., T.).

H 229, Z. 21 v. o. statt: „Natronkalk" lies „Natronkali".

[KÜHN]

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n+4}N_2$.

1. **1.2-Diamino-äthan, Äthylendiamin** $C_2H_8N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 230; E I 398). *B.* Bei der Elektrolyse von Glykokoll entsteht entgegen den Angaben von LILIENFELD (D.R.P. 147943; *C.* **1904** I, 133; *Frdl.* **7**, 83) und KÜHLING (*B.* **38** [1905], 1638) kein Äthylendiamin (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 705). Bei der Reduktion von salzsaurem Aminoacetonitril mit Natrium in Alkohol oder mit Zink und konz. Salzsäure, in schlechterer Ausbeute bei Einw. von Eisenfeile und konz. Salzsäure (FARGHER, *Soc.* **117**, 1355). Das Sulfat entsteht beim Kochen des Kaliumsalzes der Äthylendiamin-N.N.N'.N'-tetrasulfonsäure mit Wasser und wenig Schwefelsäure (TRAUBE, WOLFF, *B.* **53**, 1500). In geringer Menge beim Aufbewahren von Bernsteinsäurediazid in Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung und Erhitzen des durch Einengen der Lösung gewonnenen Produkts mit Ätzkalk (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 315). — Zur Darstellung aus Phthalimid-Kalium und Äthylenbromid mit nachfolgender Verseifung durch starke Kalilauge vgl. PUTOCHIN, *B.* **59**, 627; *C.* **1928** I, 318. Durch Erwärmen von α.β-Diphthalimido-äthan mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure; Ausbeute: 90% der Theorie (ING, MANSKE, *Soc.* **1926**, 2351).

F: + 8,5° (ELGORT, Ж. **61**, 950; *C.* **1930** I, 197). Kp: 116,5° (E.). D_4^0: 0,9144; D_4^{25}: 0,8920; D_4^{50}: 0,8703 (E.). Viscosität bei 0°: 0,0261, bei 25°: 0,0126, bei 50°: 0,0074 g/cm sec (E.). Beugung von Röntgenstrahlen in flüssigem Äthylendiamin: KATZ, *Z. Phys.* **45**, 109; *C.* **1928** I, 154. Das Schmelzdiagramm des Systems Äthylendiamin-Wasser weist zwei Eutektika (F: —53,0° bei 16,8 Mol-% Äthylendiamin; F: —0,8° bei 81,0 Mol-% Äthylendiamin), einen Übergangspunkt (F: —10,0°, einem Dihydrat entsprechend) und ein Maximum (F: + 10,0°, dem Monohydrat entsprechend) auf (E.). Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol, o-Kresol, p-Kresol, Brenzcatechin und Guajacol: PUSHIN, SLADOVICH, *Soc.* **1928**, 838. Lösungen von Äthylendiamin in Wasser, besonders solche mit geringem Gehalt an Äthylendiamin, zeigen Neigung zur Unterkühlung (E.). Flüchtigkeit mit Wasserdampf: VIRTANEN, PULKKI, *Am. Soc.* **50**, 3145; *C.* **1928** I, 167. Dichten von Äthylendiamin-Lösungen in Wasser bei 0°, 25° und 50°: E. Viscosität wäßriger Äthylendiamin-Lösungen bei 0°, 25° und 50°: E. Einfluß auf die Leitfähigkeit von Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Ameisensäure, Buttersäure, Malonsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Phthalsäure in Alkohol bei 25°: HÖLZL, *M.* **47**, 563, 579, 764; **50**, 294.

Äthylendiamin gibt beim Kochen mit Sulfoperamidsäure in Kalilauge 2-Amino-1-hydrazino-äthan (SOMMER, SCHULZ, NASSAU, *Z. anorg. Ch.* **147**, 150). Das mit Wasser verdünnte Hydrat liefert beim Schütteln mit Orthophosphorsäure-phenylester-dichlorid N.N'-Äthylen-orthophosphorsäure-phenylester-diamid $C_6H_5\cdot O\cdot PO\langle{NH\cdot CH_2 \atop NH\cdot CH_2}$ (Syst. Nr. 519); in analoger Reaktion entsteht mit Orthophosphorsäure-dichlorid-anilid N.N'-Äthylen-orthophosphorsäure-diamid-anilid $C_6H_5\cdot NH\cdot PO\langle{NH\cdot CH_2 \atop NH\cdot CH_2}$ (Syst. Nr. 1667) (AUTENRIETH, BÖLLI, *B.* **58**, 2148), mit Monothiophosphorsäure-O-phenylester-dichlorid N.N'-Äthylen-monothiophosphorsäure-O-phenylester-diamid $C_6H_5\cdot O\cdot PS\langle{NH\cdot CH_2 \atop NH\cdot CH_2}$ (Syst. Nr. 519) (AU., MEYER, *B.* **58**, 850). Beim Kochen mit Naphthalsäureanhydrid in Alkohol entsteht Naphthalsäure-mono-[β-amino-äthyl]-amid (BISTRZYCKI, RISI, *Helv.* **8**, 814). Gibt bei allmählichem Zusatz von Chlorameisensäureäthylester und 2 n-Natronlauge zu einer mit 2 n-Salzsäure neutralisierten Lösung N-Carbäthoxy-äthylendiamin (MOORE, BOYLE, THORN, *Soc.* **1929**, 49). Liefert beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Salzsäure und Kaliumcyanat [β-Amino-äthyl]-harnstoff (J. D. RIEDEL-DE HAËN A.-G., D.R.P. 476533; *C.* **1929** II, 1071; *Frdl.* **16**, 2906). Beim Behandeln mit Äthylxanthogenameisensäureäthylester in Alkohol bei 0° erhält man Monothioäthylendiurethan $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$, ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur entsteht daneben N.N'-Äthylen-thioharnstoff (Syst. Nr. 3557) (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 70, 78; *C.* **1929** I, 2780). Gibt mit S-Äthyl-N-guanyl-isothioharnstoff-hydrobromid in Wasser 1.1'-Äthylen-bis-biguanid-hydrobromid $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2 + HBr$ und Äthylmercaptan (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1404). Liefert mit 2-Methylmercapto-benzoylchlorid in Äther N.N'-Bis-[2-methylmercapto-benzoyl]-äthylendiamin (McCL., W.). Liefert mit Diacetonitril in überschüssiger Essigsäure N.N'-Äthylen-bis-diacetonitril (S. 694) (BENARY, *B.* **60**, 1832). Das

Hydrochlorid liefert beim Kondensieren mit α.α'-Diphenyl-ketipinsäure-dinitril in Eisessig 2.3-Bis-(α-cyan-benzyl)-5.6-dihydro-pyrazin (DUTT, SEN, *Soc.* **121**, 2664). Beim Kochen mit 2.3-Dithia-thiohydrindon $C_6H_4<{S \atop CS}>S$ in Alkohol erhält man 2-[2-Mercapto-phenyl]-Δ^2-imidazolin und geringe Mengen des zugehörigen Disulfids (MCCLELLAND, WARREN, *Soc.* **1929**, 2625).

Zur physiologischen Wirkung vgl. BARBOUR, HJORT, *J. Labor. clin. Med.* **5**, 477; *C.* **1921** I, 875; IWAI, SASSA, *Ar. Pth.* **99**, 219; *C.* **1924** I, 213; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1087. — Zur Schnellbestimmung von Quecksilber und Cadmium mit Hilfe von Diäthylendiaminkupfer(II)-nitrat und Kaliumjodid als $[Cu\,en_2][HgI_4]$ bzw. als $[Cu\,en_2][CdI_4]$ vgl. SPACU, SUCIU, *Fr.* **77**, 334; **78**, 244; *Bulet. Cluj* **4**, 403; *C.* **1929** II, 611. Gravimetrische Bestimmung von Kupfer mit Äthylendiamin und Kaliumquecksilberjodid: SP., SU., *Fr.* **78**, 329. Farb- und Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, 2. Heft, S. 175; *C.* **1926** II, 470. Mikrochemischer Nachweis als Dibenzoylderivat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 191.

Hydrate und Salze des Äthylendiamins mit anorganischen und organischen Säuren.

$C_2H_8N_2 + H_2O$. F: +10° (ELGORT, Ж. **61**. 947; *C.* **1930** I, 197). — $C_2H_8N_2 + 2H_2O$. F: —10° (geringe Zersetzung) (E.). — $C_2H_8N_2 + 2HCl$. Monoklin-prismatische Krystalle (aus Wasser) (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 70; *C.* **1926** II, 200). Krystalle (aus viel absol. Alkohol), die bei 270° noch nicht schmelzen (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 315). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 640; *C.* **1928** II, 622. — $C_2H_8N_2 + 2HCl + 2ICl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Salzsäure). F: 105° (Zers.) (CHATTAWAY, GARTON, *Soc.* **125**, 188). Schwer löslich in Salzsäure. — $C_2H_8N_2 + H_2SO_4$. Tafeln (aus Wasser + Alkohol) (TRAUBE, WOLFF, *B.* **53**, 1501). Röntgenographische Untersuchung: BURGERS, *Pr. roy. Soc.* [A] **116**, 553; *C.* **1928** I, 2050. — Salz der Isovaleriansäure $C_2H_8N_2 + 2C_5H_{10}O_2$. Krystallines Pulver von süßlichem Geschmack. F: 120,5° (GOLDSCHMIDT, NEUSS, D.R.P. 386616; *C.* **1924** I, 1713; *Frdl.* **14**, 1436). Löslichkeit in 1000 Tln. Lösungsmittel bei Zimmertemperatur: Wasser: 822,2; Alkohol: 164,5; Äther: 2,2; Benzol: 1,2; Chloroform: 9,3; Toluol: 0,4; Aceton: 139,5; Schwefelkohlenstoff: 48,2; Äthylacetat: 2,0. — Salz der α-Brom-isovaleriansäure $C_2H_8N_2 + 2C_5H_9O_2Br$. Gelblich, etwas hygroskopisch. Schmeckt süßlich. Schmilzt unter Zersetzung (Go., N.). Löslichkeit in 1000 Tln. Lösungsmittel bei Zimmertemperatur: Wasser: 185,0; Alkohol: 76,8; Äther: 3,0; Benzol: 4,0; Chloroform: 27,2; Toluol: 6,2; Aceton: 80,3; Schwefelkohlenstoff: 53,7; Äthylacetat: 17,0. — Salz der Dibrommaleinsäure $C_2H_8N_2 + C_4H_2O_4Br_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 170° (RUGGLI, HARTMANN, *Helv.* **3**, 511). — Salz der Antimonylweinsäure $C_2H_8N_2 + 2SbC_4H_5O_7 + H_2O$. Prismen. Zersetzt sich oberhalb 280°, ohne zu schmelzen (FARGHER, GRAY, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **18**, 348; *C.* **1922** I, 653). Letale Dosis bei Mäusen: F., G.

Verbindungen des Äthylendiamins (bzw. seiner Salze) mit weiteren anorganischen Stoffen.

Zur Anordnung der Salze vgl. die Vorbemerkung in E I **4**, 399.

Cu[I] $[CuCl_2]_2enH_2$. *B.* Durch Kochen von Kupfer(I)-chlorid mit Äthylendiamin, Salzsäure und Kupferfolie im Kohlendioxyd-Strom (M., B., *Soc.* **1926**, 2026). Platten (aus verd. Salzsäure). Wird bei 120° schwarz und zersetzt sich bei 210° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Ist in trocknem Zustand beständig. Wird durch Spuren von Feuchtigkeit an der Luft oxydiert; dabei tritt erst Gelb-, dann Grünfärbung auf. Wird durch kaltes Wasser und siedende Alkalilauge zersetzt. — $[CuBr_2]_2enH_2$. Blättchen (aus Bromwasserstoffsäure). F: 235° (Zers.) (M., B., *Soc.* **1926**, 2026). Weniger leicht oxydierbar als die entsprechende Chlorverbindung. — $[Cu_3(CN)_5]enH_2 + 0,5H_2O$. *B.* Durch Kochen von Kupfer(I)-cyanid und Kupferfolie mit wäßr. Äthylendiamin-Lösung und Blausäure (M., B., *Soc.* **1926**, 2025). Platten. Wird bei 100° dunkel und zersetzt sich bei 240°. Im trocknen Zustand an der Luft beständig. Wird durch Wasser zersetzt. Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Verliert das Krystallwasser bei längerem Erhitzen auf 110°.

Cu[II] $[Cu\,en_2][PtCl_4]$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 68: Platin, Teil C [Berlin 1940], S. 338). Lila mikrokrystallines Pulver. Sehr unbeständig. Geht schon beim Aufbewahren an der Luft in $[Cu\,en_2][PtCl_6]$ über (GRÜNBERG, PSCHENITZIN, *Z. anorg. Ch.* **157**, 184; *Izv. Inst. Platiny* **5** [1927], 167). — $[Cu\,en_2(OH_2)_2]I_2$. *B.* Aus 1 Mol Cu_2I_2 und 2 Mol Äthylendiamin in Wasser bei Gegenwart von Jod im Luftstrom bei 60° (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1926**, 2022). Hygroskopische rote Prismen (aus Wasser). Verliert beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure 1 Mol Wasser (M., B.). Wird beim Erhitzen auf 90° dunkel und schmilzt bei 240° (Zers.) (M., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform (M., B.). Silbernitrat-Lösung fällt quantitativ Silberjodid (M., B.). Wird von Natronlauge und von Kaliumjodid nicht angegriffen

(M., B.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser und bei der Zersetzung mit verd. Salzsäure: M., CARTER, HARRISON, *Soc.* **1926**, 2030. Zur Spaltung in opt.-akt. Komponenten vgl. WAHL, *Comment. phys.-math. Helsingfors* **4**, Nr. 14; *C.* **1928** I, 1377. — $[Cu\,en_2(OH_2)_2]SO_4$ (H 233). Läßt sich mit Hilfe von Bariumtartrat in die opt.-akt. Komponenten zerlegen (WAHL, *Comment. phys.-math. Helsingfors* **4**, Nr. 14; *C.* **1928** I, 1377). — $[Cu\,en_2(CH_3\cdot OH)_2][CNO]_2 + 4H_2O$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Kaliumcyanat und Kupfersulfat oder -acetat in Wasser auf Äthylendiamin, Eindunsten und Behandeln des Rückstandes mit Methanol (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1926**, 2027). Krystalle. — $[Cu\,en(OH_2)_4][ClO_4]_2$. Dunkelblauviolette Nadeln. Ist an der Luft bei Zimmertemperatur beständig (M., B., *Soc.* **1926**, 2026). Leicht löslich in Wasser mit tiefroter Farbe, unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in verd. Natronlauge ist blau. Wird durch alkoh. Alkalilauge zersetzt. Explodiert heftig beim Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre.

$[Cu\,en_2(NH_3)](ClO_4)_2 + 0,5H_2O$. Prismen. Löslich in Aceton. Das Ammoniak wird an der Luft schon bei Zimmertemperatur, in einer Ammoniakatmosphäre erst von 171° an abgegeben (LANGE, *B.* **59**, 2113). — $[Cu\,en_2(NH_3)](SO_3F)_2 + 0,5H_2O$. Blaues Pulver (L., *B.* **59**, 2113). — $[Cu\,en_2(NH_3)][BF_4]_2$. *B.* Durch Zusatz von Alkohol zu einer Lösung von 1 Mol Kupferhydroxyd, 2 Mol Äthylendiamin und 2 Mol Ammoniumborfluorid in Wasser unter Eiskühlung (L., *B.* **59**, 2111). Hellblaue Nadeln. Löslich in Aceton. Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. Gibt beim Aufbewahren an der Luft oder über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, in einer Ammoniakatmosphäre dagegen erst bei 164° 1 Mol Ammoniak ab unter Bildung der Verbindung $[Cu\,en_2][BF_4]_2$.

$[Cu\,en_2(OH_2)]I_2$. Lila oder malvenfarbige Prismen. Ziemlich beständig in verschlossener Flasche und bei 110° (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1926**, 2023). Geht bei Gegenwart von feuchter Luft in das Diaquosalz (S. 677) über. Wärmetönung beim Lösen in Wasser und bei der Zersetzung mit verd. Salzsäure: Mo., CARTER, HARRISON, *Soc.* **1926**, 2030. — $[Cu\,en_2(OH_2)][Cu(CN)_2]_2$. Tiefrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (Mo., Bu., *Soc.* **1926**, 2023). Verliert beim Erhitzen auf 110° 1 Mol Wasser und geht in das Salz $[Cu\,en_2][Cu(CN)_2]_2$ über. Die Lösung in wäßr. Kaliumcyanid-Lösung ist farblos. Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge das Salz $[Cu\,en_2][Cu_2(CN)_3]_2$. — $[Cu\,en_2(CH_3\cdot OH)]I_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Diaquosalz und Methanol (Mo., Bu., *Soc.* **1926**, 2023). Bläulichrote Blättchen. Schwärzt sich bei 100°; F: 225—230° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther und hydroxylfreien Lösungsmitteln. — $[Cu\,en_2(C_2H_5\cdot OH)]I_2$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine Suspension von Cu_2I_2 und Äthylendiamin in Wasser bei 60° in Gegenwart von Jod und folgenden Behandeln der eisgekühlten Reaktions-Lösung mit Alkohol (Mo., C., H., *Soc.* **1926**, 2028). Dunkelblaurote Platten (aus Alkohol). Wird bei 100° dunkel und schmilzt bei 235° (Zers.). Ist an der Luft beständig. Riecht schwach nach Jodoform. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Aceton und Chloroform. Wird durch Natronlauge und Kaliumjodid nicht angegriffen. Silbernitrat-Lösung fällt quantitativ Silberjodid. Wärmetönung beim Lösen in Wasser und bei der Zersetzung mit verd. Salzsäure: Mo., C., H.

Diäthylendiaminkupfer(II)-salze $[Cu\,en_2]Ac_2$ (H 233; E I 400). $[Cu\,en_2](ClO_3)_2$. Rotviolette Blättchen oder Nadeln. Detoniert durch Schlag oder beim Erhitzen auf 168—173° (LANGE, *B.* **59**, 2112). — $[Cu\,en_2](ClO_4)_2 + 0,5H_2O$. Rotviolette Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 245° (L., *B.* **59**, 2112). Löslich in Aceton. Liefert beim Behandeln mit Ammoniak bei Zimmertemperatur oder beim Umkrystallisieren aus ammoniakhaltigem Wasser die Verbindung $[Cu\,en_2(NH_3)](ClO_4)_2 + 0,5H_2O$. — $[Cu\,en_2](IO_3)_2 + 2H_2O$. Rotviolette Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffen (L., *B.* **59**, 2112). — $[Cu\,en_2]SO_3$. Malvenfarbene, hygroskopische Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 190—200° (MORGAN, BURSTALL, *Soc.* **1927**, 1266). Bleibt im geschlossenen Gefäß unverändert. Auf Zusatz von Natronlauge zur wäßr. Lösung schlägt die Farbe von Rot nach Blau um. — Amidosulfonat $[Cu\,en_2](SO_3\cdot NH_2)_2 + H_2O$. Lila Blättchen. F: 110° (unter Abgabe des Krystallwassers) (L., *B.* **59**, 2113). Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 200°, die Schmelze krystallisiert beim Abkühlen unter starkem Aufblähen. — Sulfamidsalz $[Cu\,en_2](SO_2N_2H_2)_2$. Tiefblaue Krystalle (aus verd. Alkohol) (TRAUBE, REUBKE, *B.* **56**, 1660). — $[Cu\,en_2](SO_3F)_2 + 0,5H_2O$. Rotviolette Nadeln (aus Wasser) (L., *B.* **60**, 967). Anscheinend monoklin (SEIFERT). — $[Cu\,en_2]S_2O_6$. Blaue Tafeln (aus Wasser + etwas Äthylendiamin). Zersetzt sich bei 150—155° (M., B., *Soc.* **1927**, 1267). Ist an der Luft beständig. Die rotblaue wäßrige Lösung wird auf Zusatz von verd. Natronlauge blau. Wird durch warme alkoholische Natronlauge zersetzt. Schwefelsäure und Salzsäure entfärben die wäßr. Lösung. — Persulfat $[Cu\,en_2]S_2O_8$. Purpurrote Krystalle. Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren an der Luft und im Exsiccator (M., B., *Soc.* **1927**, 1266). Explodiert durch Schlag, beim Erhitzen oder in warmer konzentrierter Schwefelsäure. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Bariumsalzen einen Niederschlag von Bariumsulfat. Reagiert nur in der Wärme mit Silbernitrat-Lösung unter Sauerstoffentwicklung. Wird durch konz. Salzsäure zersetzt. —

Dithionat $[Cuen_2]S_2O_6$. Purpurrote Krystalle. Zersetzt sich bei 260° unter Schwärzung (M., B., *Soc.* **1927**, 1267). Ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich beständig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in der Wärme mit roter Farbe, die bei Einw. von Natronlauge nach Blau umschlägt. Mineralsäuren entfärben die wäßr. Lösung. Unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. — Trithionat $[Cuen_2]S_3O_6$. Rote Nadeln (aus Wasser). Ist an der Luft ziemlich beständig. Zersetzt sich bei 170—175° (M., B., *Soc.* **1927**, 1267). Unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Wird durch Silbernitrat und Bariumchlorid in der Wärme zersetzt. Die rote wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge blau und durch Mineralsäuren entfärbt. — Tetrathionat $[Cuen_2]S_4O_6$. Tiefrote Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 160° unter Schwärzung (M., B., *Soc.* **1927**, 1268). Unlöslich in Alkohol. Ist beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erhitzen der wäßr. Lösung beständig. Wird durch Silbernitrat zersetzt. Die rote wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge blau und durch Mineralsäuren entfärbt. — $[Cuen_2]SeO_4$. Hellviolette, krystalline Substanz (Lange, *B.* **59**, 2113). — $[Cuen_2](NO_3)_2$. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 128° (Zers.) (M., B., *Soc.* **1927**, 1265). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Sehr beständig gegen siedendes Wasser und gegen Alkalilauge. Wird durch verd. Säuren zersetzt. — $[Cuen_2](NO_3)_2 + 2H_2O$. Gleichgewicht mit Äthylendiamin und Kupfernitrat in wäßr. Lösung: Job, *C. r.* **184**, 1066; *A. ch.* [10] **9**, 192. Verwendung zur Bestimmung von Quecksilber und Cadmium: Spacu, Suciu, *Fr.* **77**, 334, 340; **78**, 244; *Bulet. Cluj* **4**, 403; *C.* **1929** II, 611. — Hypophosphit $[Cuen_2](H_2PO_2)_2$. Hygroskopische, malvenfarbene Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 115—118° (Morgan, Burstall, *Soc.* **1927**, 1265). Ist im trocknen Zustand, in wäßriger und alkoholischer Lösung beständig. Leicht löslich in Alkohol. Die alkoh. Lösung zersetzt sich in Gegenwart von Natronlauge, während die wäßr. Lösung unverändert bleibt; Salzsäure und Schwefelsäure entfärben die Lösung, durch Schwefelsäure wird Kupfer abgeschieden. Silbernitrat-Lösung erzeugt einen weißen Niederschlag, der durch Abscheidung von Silber rasch dunkel wird. — $[Cuen_2]CO_3 + 2H_2O$. Sehr hygroskopisches, rotes Krystallpulver. F: 135° (Zers.) (M., B., *Soc.* **1927**, 1264). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beständig gegen siedendes Wasser und gegen Alkalilauge. Wird durch verd. Säuren zersetzt. — $[Cuen_2][BF_4]_2$. Rote Tafeln oder Prismen (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 243° (unkorr.) (L., *B.* **59**, 2111). Löslich in Aceton; die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. — Selenocyanat $[Cuen_2](CNSe)_2$. Blaurote Prismen (aus Wasser). Ist bei Zimmertemperatur an der Luft beständig. Wird bei 100° dunkel und schmilzt bei 159—160° zu einer tiefblauen Flüssigkeit (M., B., *Soc.* **1927**, 1268). Ziemlich leicht löslich in Wasser mit roter Farbe, schwer in Alkohol. Gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag. Wird durch warme alkoholische Natronlauge zersetzt. Mineralsäuren machen Selen frei. — $[Cuen_2][CdCl_4]$. *B.* Aus Äthylendiamin und dem Salz $[Cu(OH_2)_4][CdCl_4]$ in absol. Alkohol (Spacu, *Bulet. Cluj* **3**, 7; *C.* **1927** I, 711). Violette Krystalle. Löslich in Wasser mit violetter Farbe, schwer löslich in absol. Alkohol, ziemlich leicht in alkoh. Äthylendiamin-Lösung. Gibt mit Pyridin das Salz $[Cuen_2Py_2][CdCl_4]$. — $[Cuen_2][CdI_4]$. Blauviolette Krystalle. Unlöslich in Äther und in 95—100%igem Alkohol (Sp., Suciu, *Fr.* **77**, 341). — $[Cuen_2][HgI_4]$. *B.* Beim Eintragen von Kaliumjodid und Diäthylendiaminkupfer(II)-nitrat in eine neutrale oder schwach ammoniakalische Quecksilbersalz-Lösung (Sp., Su., *Fr.* **77**, 335). Dunkelblauviolette Tafeln. Unlöslich in Äther und 95%igem Alkohol. — $[Cuen_2]_2[Mo(CN)_8]$. Tiefblaue Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser mit tief blauroter Farbe (Bucknall, Wardlaw, *Soc.* **1927**, 2985). Wird durch verd. Säuren zersetzt. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., W. — $[Cuen_2][PtCl_4]$ (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 68: Platin, Teil C [Berlin 1940], S. 339). Violettrote Krystalle. Zersetzt sich bei 186—188° unter Bildung eines schwarzen Pulvers, das sich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe löst; die Lösung enthält $[PtenCl_2]$ und $[Pten_2]Cl_2$ (Grünberg, Pschenitzin, *Z. anorg. Ch.* **157**, 185; *Izv. Inst. Platiny* **5** [1927], 109). — Salz des Kupfer(II)-glycerats $[Cuen_2][Cu(C_3H_6O_4)_2] + 4H_2O$. Hellblauviolettes Pulver, das beim Aufbewahren unter Zersetzung (?) bald grünlich wird (Traube, *B.* **55**, 1902). Löst sich in wenig Wasser mit dunkelblauvioletter Farbe, zersetzt sich aber bald unter Abscheidung von Kupfer(II)-hydroxyd. — $[Cuen_2][Cu(CN)_2]_2$. Braun. Schmilzt beim Erhitzen auf 210° bis 240° zu einer roten Flüssigkeit unter Zersetzung (Morgan, Burstall, *Soc.* **1926**, 2024). Geht in Gegenwart von feuchter Luft in das Diaquosalz über. — $[Cuen_2][Cu_2(CN)_3]_2$. Rosafarbene Krystalle. Wird beim Erhitzen auf 200° dunkel und zersetzt sich bei 240° (M., B., *Soc.* **1926**, 2024). Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Natriumcyanid-Lösung eine farblose, mit warmer verdünnter Natronlauge eine blaue Lösung. — Salz des Kupfer(II)-biurets $[Cuen_2][Cu(C_2H_3O_2N_3)_2] + H_2O$. Rotviolette Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 198° (Zers.) (Tr., *B.* **55**, 1908). Sehr leicht löslich in Wasser mit dunkelrotvioletter Farbe. — $[Cuen_2][Cu(C_2H_3O_2N_3)_2] + 7H_2O$. Violettblaue Tafeln. Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure allmählich 6 Mol H_2O (Tr., *B.* **55**, 1909).

$[Cuen(OH_2)]SO_3$. Rötliche Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen über 100°, bei Einw. von Salzsäure, verd. Schwefelsäure und heißem Wasser und beim Aufbewahren an der Luft

(MORGAN, BURSTALL, Soc. 1927, 1266). — $[Cu_2en_2(OH_2)][Cu(CN)_3]_2$. Blaugrüne Mikrokrystalle. Verliert beim Erhitzen auf 110° nur 80% seines Wassergehaltes (M., B., Soc. 1926, 2024). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge mit blauer Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. — $Cu_5(CN)_6 + 9C_2H_8N_2 + H_2CO_3 + 3H_2O$(?). *B.* Durch Zusatz von Äthylendiamin zu einer Mischung von Kupfer(I)-cyanid und konz. Blausäure (M., B., Soc. 1926, 2025). Blaue Prismen. Färbt sich bei 70° dunkel und schmilzt bei 125° zu einer blauen Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther, Chloroform und Benzol. Absorbiert aus der Luft Kohlensäure; zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft. Wird durch Alkalicyanid entfärbt und durch Mineralsäuren zersetzt. Die wäßr. Lösung reduziert Silbernitrat, aber nicht Fehlingsche Lösung.

Ag, Au Silber-äthylendiamin-Komplexe. Durch potentiometrische Messungen ist außer dem Komplex $[Agen]^+$ ein beständigerer Komplex $[Agen_2]^+$ nachweisbar; Komplexkonstante des letzteren: JOB, *A. ch.* [10] **9**, 183; *C. r.* **176**, 443, 1805. — Silber-äthylendiamin-kupfer(II)-biuret $[Agen]_2[Cu(C_2H_3O_2N_3)_2] + 2H_2O$. Rubinrote Säulen. Leicht löslich in Wasser (TRAUBE, *B.* **56**, 1655). — $[Agen]_2[PtCl_4]$ (H 233; s. a. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 68: Platin, Teil C [Berlin 1940], S. 344). Rosa krystallines Pulver. Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft schwarz (GRÜNBERG, PSCHENITZIN, *Z. anorg. Ch.* **157**, 177; *Izv. Inst. Platiny* **5** [1927], 158). Liefert beim Erhitzen auf 80° das Salz $[Pten_2]Cl_2$ und Silberchlorid. — $[Au(en + 2HCl)_2Cl_2]Cl$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Salzsäure, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen (GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* **129**, 88). — $[Au(en + 2HBr)_2Br_2]Br$. Dunkelrote Blättchen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Leicht löslich in wäßriger Bromwasserstoffsäure, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen (G., *Z. anorg. Ch.* **129**, 92).

Be $2C_2H_8N_2 + BeCl_2$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 26: Beryllium [Berlin 1930], S. 118). Weißer Niederschlag. Nicht merklich hygroskopisch. Schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln (FRICKE, HAVESTADT, *Z. anorg. Ch.* **152**, 362). — $C_2H_8N_2 + H_2SO_4 + BeSO_4 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verliert beim Erhitzen auf 105—110° oder beim Aufbewahren an der Luft das Krystallwasser (FR., RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Ch.* **146**, 118).

Mg $[Mgen_3]Cl_2$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 27: Magnesium, Teil B [Berlin 1937], S. 143). Sehr hygroskopische Krystalle. Unlöslich in Alkohol; löst sich in Wasser unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd (SPACU, *Bulet. Cluj* **1**, 254, 255; *C.* **1922** III, 1045). — $[Mgen_3]SO_4 + H_2O$ (GMELIN, S. 274). Hygroskopisches Pulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd (SP.). — $[Mgen_2(OH_2)_2]I_2$ (GMELIN, S. 193). Krystalle. Leicht löslich in Wasser unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd (SP.). Zersetzt sich an der Luft.

Zn Triäthylendiaminzinksalze $[Znen_3]Ac_2$ (H 233; E I 400). $[Znen_3]SO_4$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (GRÜNBERG, *Z. anorg. Ch.* **157**, 203). — Salz des Kupfer(II)-biurets $[Znen_3][Cu(C_2H_3O_2N_3)_2] + H_2O$. Hellrote Nadeln oder Platten (TRAUBE, WOLFF, *B.* **60**, 47). — $[Znen_3][PtCl_4]$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 68: Platin, Teil C [Berlin 1940], S. 294). Hellrosa mikrokrystallines Pulver. Schwer löslich. Zerfällt beim Erhitzen auf 106—107° in Äthylendiamin, Zinkchlorid und $[Pten_2]Cl_2$ (GRÜNBERG, PSCHENITZIN, *Z. anorg. Ch.* **157**, 181; *Izv. Inst. Platiny* **5** [1927], 164). — $[Znen_3][PtCl_6]$ (GMELINS Handbuch, Syst. Nr. 68, Teil C, S. 295). Niederschlag (PETERS, *Z. anorg. Ch.* **118**, 175).

Cd Triäthylendiamincadmiumsalze $[Cden_3]Ac_2$ (H 233; E I 400). Salz des Kupfer(II)-biurets $[Cden_3][Cu(C_2H_3O_2N_3)_2] + 4H_2O$. Weinrote Krystalle (TRAUBE, WOLFF, *B.* **60**, 47). — Salz des Nickel(II)-biurets $[Cden_3][Ni(C_2H_3O_2N_3)_2] + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (TR., W.). — $[Cden_3][PtCl_4]$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 68: Platin, Teil C [Berlin 1940], S. 298). Rosa Pulver. Zerfällt beim Erhitzen auf 117° in Äthylendiamin, Cadmium(II)-chlorid und $[Pten_2]Cl_2$ (GRÜNBERG, PSCHENITZIN, *Z. anorg. Ch.* **157**, 183; *Izv. Inst. Platiny* **5** [1927], 166). — $[Cden_3][PtCl_6] + 4en$ (GMELINS Handbuch, Syst. Nr. 68, Teil C, S. 299). Gelbstichige Krystalle (PETERS, *Z. anorg. Ch.* **118**, 176).

Al $[AlF_5(OH_2)]enH_2$. Krystalle. Verwittert über Schwefelsäure sehr langsam. Sehr schwer löslich in Wasser (WEINLAND, LANG, FIKENTSCHER, *Z. anorg. Ch.* **150**, 48, 55).

Tl $[Tlen_3]Cl_3 + 3H_2O$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 38: Thallium [Berlin 1940], S. 289). Luftbeständige Nadeln. Löslich in Wasser (HIEBER, SONNEKALB, *B.* **61**, 556). Erleidet nur sehr langsam Hydrolyse. Relativ beständig gegen Ammoniak. Verliert im Exsiccator das Krystallwasser. — $[Tlen_3]Br_3 + 3H_2O$ (GMELIN, S. 313). Luftbeständige Nadeln (H., S.). — $[Tlen_2]Cl_3 + H_2O$ (GMELIN, S. 289). Luftbeständiges körniges Pulver (H., S.). — $[Tlen_2]Br_3$ (GMELIN, S. 313). Leicht löslich in Wasser, von dem es nach kurzer Zeit hydrolytisch gespalten wird (H., S.). — $[Tlen]Cl_3 + H_2O$ (GMELIN, S. 289). Krystalle

(H., S.). — $[Tl\,en]I_2$. Gelbe bis dunkelrote Tafeln. Löslich in Alkohol, Nitrobenzol und heißem Äthylenbromid (H., S.). — Absorptionsspektrum von Äthylendiamin-Thallium(I)-salz-Lösungen: JOB, *A. ch.* [10] **9**, 194; *C. r.* **184**, 1068.

$[SnCl_6]enH_2$. Farblose Prismen; bräunliche Tafeln. F: ca. 260° (Zers.) (DRUCE, *Chem. N.* **124**, 311; *C.* **1922** III, 611). Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (D.). Sehr schwer löslich in Alkohol (GUTBIER, KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 176).

Äthylendiamin-vanadyl-malonat $[VO(C_3H_2O_4)_2]enH_2 + H_2O$. Blaßblauviolettstichige Nadeln. Schwer löslich in Wasser (SCHRAMM, *Z. anorg. Ch.* **161**, 250).

$[SbCl_6]enH_3$. Krystalle (aus Salzsäure). Löslich in Alkohol und in Salzsäure (GUTBIER, HAUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* **128**, 165). Die wäßr. Lösung ist nur kurze Zeit haltbar. — Salz der Antimonylweinsäure (s. S. 677).

Triäthylendiaminchrom(III)-salze $[Cren_3]Ac_3$ (H 234; E I 400). dl-Reihe. $[Cren_3]Cl_3 + 4H_2O$. Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 498; *C.* **1928** II, 2626. — $[Cren_3]Br_3$. Absorptionsspektrum der Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. wiss. Phot.* **19**, 204, 206; *C.* **1920** I, 792. — $[Cren_3]I_3 + H_2O$. Magnetische Susceptibilität: W. Physiologische Wirkung: OSWALD, *Bio. Z.* **127**, 165. — $[Cren_3](NO_3)_3$. Magnetische Susceptibilität: W. — $[Cren_3]_2(SeO_4)_3$. Rötlichgelbes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit dunkelgelber Farbe (J. MEYER, *Z. anorg. Ch.* **118**, 22). Wird beim Erhitzen auf 100° rotviolett. Wird durch Kochen mit Wasser, Natronlauge oder durch konz. Schwefelsäure zersetzt. — $[Cren_3](SCN)_3 + H_2O$. Magnetische Susceptibilität: W. — d-Reihe. $[Cren_3]I_3$. Optische Drehung und Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: LI., RO. Physiologische Wirkung: OS. — l-Reihe. $[Cren_3]I_3$. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: LI., RO. Physiologische Wirkung: OS. — $[Cren_3][Cr(CN)_6]_2 + 2H_2O$. Magnetische Susceptibilität: W. — $[Cren_3][Co(CN)_6]$. Magnetische Susceptibilität: W.

Dirhodanodiäthylendiaminchrom(III)-salze $[Cren_2(SCN)_2]Ac$ (H 236; E I 401). Magnetische Susceptibilität des cis- und trans-Chlorids und des cis-Bromids: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 498; *C.* **1928** II, 2626. — $[Cr(CrO_4)O_2F]enH$. Gelbe Säulchen. Leicht löslich in Wasser (WEINLAND, STAELIN, *Z. anorg. Ch.* **136**, 316).

$[MoCl_6]_2en_3H_6 + 7H_2O$. Rote Krystalle (ROSENHEIM, LI, *B.* **56**, 2228). — $C_2H_8N_2 + 2H_2MoO_4 + 2MoO_3 + H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Äther, Methanol, Alkohol, Isoamylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Chloroform, löslich in Wasser, leicht löslich in Anilin (KRAUSE, KRAUSKOPF, *Am. Soc.* **47**, 1691).

$[W_2O_7]enH_2 + aq$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (EKELEY, *Am. Soc.* **31** [1909], 666). — $[W_2Cl_7]_2enH_2 + 2H_2O$ (bei 140° getrocknet) (LINDNER, KÖHLER, *Z. anorg. Ch.* **140**, 363).

$[FeCl_5]enH_2$. Rotbraune Krystalle (aus stark verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol). F: 169° (REMY, ROTHE, *J. pr.* [2] **114**, 148). Sehr schwer löslich in Alkohol. — $[FeF_5]enH_2 + H_2O$. Blaßrote Krusten. Schwer löslich in Wasser (WEINLAND, LANG, FIKENTSCHER, *Z. anorg. Ch.* **150**, 50, 58). — $Fe(CO)_5en$. Rotgelbe Krystalle. Wird durch verd. Säuren zersetzt unter Bildung von Äthylendiamin-Salz, Eisentetracarbonyl, Eisenpentacarbonyl, Eisen(II)-salz und geringen Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd (HIEBER, SONNEKALB, *B.* **61**, 2421, 2424). — $Fe_2(CO)_5en_2$. Beständige ziegelrote Prismen. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (H., S., *B.* **61**, 563). Wird durch Alkalilaugen und Wasser unter Bildung einer braunroten trüben Lösung und eines hellbraunen krystallinen Niederschlags zersetzt. Bei der Zersetzung mit verd. Säuren erhält man eine tiefrote ätherlösliche Verbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung $Fe_2(CO)_5en + 3H_2O$, Eisen(II)-salz und wechselnde Mengen Eisentetracarbonyl und Eisenpentacarbonyl.

Äthylendiaminkobaltsalze. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 73, 75, 76, 77, 78, 80, 85, 112, 118, 127, 139, 143, 147, 149, 159, 163, 168, 171, 176, 183, 187, 188, 216, 225, 227, 235, 248, 250, 254, 259, 261, 269, 277, 279, 283, 285, 288, 292, 293, 296, 297, 302, 306, 312, 328, 342, 346, 349, 350, 352, 356, 360, 368, 372.

$[Co(NH_3)_2(C_2O_4)(NO_2)_2]_2enH_2 + 2H_2O$ (GMELIN, S. 328). Braunrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (RIESENFELD, KLEMENT, *Z. anorg. Ch.* **124**, 16).

Disulfitodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $Me^I[Coen_2(SO_3)_2]$ (GMELIN, S. 302). Die Konfiguration dieser Salze ist nicht vollständig aufgeklärt. Das Natriumsalz wird von KLEMENT (*Z. anorg. Ch.* **150**, 119, 123) auf Grund seiner Darstellung aus Carbonatodiäthylendiaminchlorid als cis-Salz aufgefaßt. Versuche, die Verbindung in optische Antipoden zu spalten, scheiterten daran, daß Strychnin- und Brucinsalze nicht erhalten werden konnten. Das Ammoniumsalz wird von RIESENFELD (*Z. anorg. Ch.* **132**, 107, 111; *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* **6**, Nr. 6, S. 11; *C.* **1924** I, 26) auf Grund eines indirekten Beweises als trans-Salz

aufgefaßt. — $NH_4[Coen_2(SO_3)_2]$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (R.). — $Na[Coen_2(SO_3)_2] + 3H_2O$. Rotbraune Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (KL.). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: KL. — Ammoniumdisulfitoäthylendiamindiamminkobaltiat $NH_4[Coen(NH_3)_2(SO_3)_2] + 3H_2O$ (GMELIN, S. 303). Braungelbe Tafeln (KL.).

Triäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_3]Ac_3$ (H 240; E I 402; s. a. GMELIN, S. 73, 75, 76, 77, 78, 80). a) dl-Reihe. $[Coen_3](OH)_3$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LAMB, YNGVE, *Am. Soc.* **43**, 2358, 2360. — $[Coen_3]Cl_3 + 3H_2O$. *B.* Durch Oxydation von Äthylendiamin in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid (PERCIVAL, WARDLAW, *Soc.* **1929**, 1321). Dampfdruckdiagramm: BENRATH, KOHLBERG, *Z. anorg. Ch.* **138**, 68; BERGMAN, Ж. **56**, 211; *C.* **1926** I, 1097. Löslichkeit in Wasser zwischen —2° (12,5%) und +110° (63,9%): ROSTKOWSKI, Ж. **59**, 347; *C.* **1927** II, 1681. — $2[Coen_3]Cl_3 + NaCl + 6H_2O$. Gelbbraune Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 269). — $2[Coen_3]Cl_3 + NiCl_2 + aq$. Prismen mit grünlich-gelblichem Dichroismus (BERGMAN, Ж. **56**, 223; *C.* **1926** I, 1097). Enthält bis 14,6 Mol Wasser. Dampfdruckdiagramm: B. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — $[Coen_3]Br_3 + 3H_2O$. Dampfdruckdiagramm: BENRATH, KOHLBERG, *Z. anorg. Ch.* **138**, 68; BERGMAN, Ж. **56**, 213; *C.* **1926** I, 1097. Absorptionsspektrum der Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **97**, 2; *Z. wiss. Phot.* **19**, 203, 206, 207; *C.* **1920** I, 792. — $[Coen_3]I_3 + H_2O$. Dampfdruckdiagramm: BENRATH, KOHLBERG, *Z. anorg. Ch.* **138**, 68; BERGMAN, Ж. **56**, 215; *C.* **1926** I, 1097. Absorptionsspektrum der Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. wiss. Phot.* **19**, 204; *C.* **1920** I, 792. — $[Coen_3][SO_4H]_3$. Hellgelbe Krystalle (J. MEYER, GRÖHLER, *Z. anorg. Ch.* **155**, 100). — $[Coen_3](SO_4)(SO_4H) + 0,5H_2O$. Hellgelbe Krystalle (MEY., GR.). — $[Coen_3]_2(SO_4)_3 + 4H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser (MEY., GR.). — $[Coen_3]_2Cl_4(SO_4) + 5H_2O$. Dunkelbraune Krystalle. Ditrigonal-skalenoedrisch (JAEGER, KOETS, *Z. anorg. Ch.* **170**, 361; J., *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 230, 246; *C.* **1926** II, 1001). — $[Coen_3]_2(S_2O_3)_3$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich (RAY, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 67; *C.* **1927** II, 794). — $[Coen_3](SeO_4H)_3$. Gelbe Krystalle (J. MEYER, GRÖHLER, *Z. anorg. Ch.* **155**, 102). — $[Coen_3](SeO_4)(SeO_4H) + H_2O$. Hellgelbe Krystalle (MEY., GR.). — $[Coen_3]_2(SeO_4)_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (MEY., GR.). — $[Coen_3][Cr(CN)_6] + aq$. Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] **6**, 498; *C.* **1928** II, 2626. — $[Coen_3][Cr(C_2O_4)_3] + aq$. Dampfdruckdiagramm: BERGMAN, Ж. **56**, 218; *C.* **1926** I, 1097. Magnetische Susceptibilität: W. — $[Coen_3][Co(C_2O_4)_3] + aq$. Zersetzt sich oberhalb 95° (BERGMAN, Ж. **56**, 221; *C.* **1926** I, 1097). Dampfdruckdiagramm: B. — $[Coen_3][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$. Löslichkeit in wäßr. Salzlösungen bei 20°: BRÖNSTED, *Am. Soc.* **44**, 890. — $[Coen_3]_2[IrCl_6]_3$. Ockerfarbenes Pulver. Unlöslich in Wasser (BENRATH, KOHLBERG, *Z. anorg. Ch.* **138**, 68). Wird durch heiße konzentrierte Schwefelsäure zersetzt. Gibt beim Kochen mit konz. Natronlauge eine blaue Färbung. — b) d-Reihe. $[Coen_3]Br_3$. Absorptionsspektrum der Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. wiss. Phot.* **19**, 207, 209; *C.* **1920** I, 792. Optische Drehung der Lösung: L., R. — c) l-Reihe. $[Coen_3]I_3 + H_2O$. Rotationsdispersion: JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 243; *C.* **1926** II, 1001.

Diaquodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(OH_2)_2]Ac_3$ (H 245; E I 404; s. a. GMELIN, S. 118, 119). — $[Coen_2(OH_2)_2](OH)_3$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LAMB, YNGVE, *Am. Soc.* **43**, 2358, 2360. — $[Coen_2(OH_2)_2]Cl_3 + 2H_2O$. Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen des cis- und des trans-Salzes bei 0°: USPENSKY, TSCHIBISOW, *Z. anorg. Ch.* **164**, 331; *C.* **1927** II, 139.

Hydroxoaquodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(OH_2)(OH)]Ac_2$ (H 245; E I 404; s. a. GMELIN, S. 127). cis-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(OH)]Br_2 + H_2O$. Liefert beim Erhitzen mit α-Benzilmonoxim in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad Benzilmonoximdiäthylendiaminkobalt(III)-bromid $[Coen_2(C_{14}H_{10}O_2N)]Br_2$ (PFEIFFER, BUCHHOLZ, *J. pr.* [2] **124**, 138). — $[Coen_2(OH_2)(OH)]I_2 + 2H_2O$. Braune Kryställchen (KLEMENT, *Z. anorg. Ch.* **156**, 241). — $[Coen_2(OH_2)(OH)]HPO_4 + 3H_2O$. Rotes Krystallpulver (KL.). — $[Coen_2(OH_2)(OH)]IrCl_6$. Gelbes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, wird durch siedendes Wasser zersetzt (BENRATH, KOHLBERG, *Z. anorg. Ch.* **138**, 72). Wird durch verd. Säuren beim Erhitzen, durch konz. Säuren schon in der Kälte zersetzt. Löst sich in verd. Alkalilauge mit rosaroter Farbe, die beim Erwärmen in Violett übergeht. — trans-Reihe. $[Coen_2(OH_2)(OH)]Br_2$. *B.* Aus trans-Chlorohydroxodiäthylendiaminkobalt(III)-chlorid beim Lösen in Wasser und Zufügen von Kaliumbromid (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 258). Rote Krystalle (aus verd. Alkohol). — $[Coen_2(OH_2)(OH)]IrCl_6$. Lehmfarbiges Pulver. Verhält sich ähnlich wie die cis-Verbindung (BENRATH, KOHLBERG, *Z. anorg. Ch.* **138**, 73).

Chloroaquodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(OH_2)Cl]Ac_2$ (E I 404; s. a. GMELIN, S. 168, 169, 170). cis-Reihe. a) dl-Salze. $[Coen_2(OH_2)Cl]Cl_2$. Absorptionsspektrum einer wäßr. Lösung bei 0°: USPENSKI, TSCHIBISOW, *Z. anorg. Ch.* **164**, 331; *C.* **1927** II, 139. — $[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2$. Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure: U., TSCH., *Z. anorg. Ch.* **164**, 332. Wird durch das Ammoniumsalz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfon-

säure in die optischen Antipoden gespalten (WERNER, SCHWYZER, KARRER, *Helv.* 4, 117). — $[Coen_2(OH_2)Cl]SO_4 + 1,5H_2O$. Absorptionsspektrum einer wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur: U., TSCH., *Z. anorg. Ch.* 164, 331; *C.* 1927 II, 139. Liefert beim Erhitzen mit o-Phenanthrolin in Wasser das Salz $[Coen_2(C_{12}H_8N_2)]Cl(SO_4) + 2H_2O$ und Triäthylendiaminkobalt(III)-chlorosulfat (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* 35, 229; *C.* 1926 II, 1001). — b) d-Salz. $[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2 + H_2O$. Dunkelviolettrote Prismen (aus Wasser durch Bromwasserstoffsäure). $[\alpha]_D$: $+214^0$ (Wasser; c = 1) (WERNER, SCHWYZER, KARRER, *Helv.* 4, 117). — c) l-Salz. $[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2 + H_2O$. Dunkelviolettrote Prismen (aus Wasser durch Bromwasserstoffsäure). $[\alpha]_D$: -214^0 (Wasser; c = 1) (WERNER, SCHWYZER, KARRER, *Helv.* 4, 117). — trans-Reihe. $[Coen_2(OH_2)Cl]Cl_2 + H_2O$. *B.* Aus trans-Chlorohydroxodiäthylendiaminkobalt(III)-chlorid beim Lösen in verd. Salzsäure und Zufügen von Alkohol und Äther, neben anderen Produkten (MEISENHEIMER, *A.* 438, 257). Verliert beim Trocknen nahezu 2 Mol Wasser.

cis-Chloroammindiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(NH_3)Cl]Ac_2$ (H 246; E I 404; s. a. GMELIN, S. 160, 161). a) dl-Chlorid $[Coen_2(NH_3)Cl]Cl_2$. Magnetische Susceptibilität: WELO, *Phil. Mag.* [7] 6, 505; *C.* 1928 II, 2626. Photochemische Zersetzung durch zirkularpolarisiertes ultraviolettes Licht: BREDIG, *Z. ang. Ch.* 36, 457. — b) d-Bromid $[Coen_2(NH_3)Cl]Br_2$. Magnetische Susceptibilität: WELO. Einw. auf dl-3.4-Dioxy-phenylalanin: SHIBATA, TSUCHIDA, *Bl. chem. Soc. Japan* 4, 142; *C.* 1929 II, 2043. — c) l-Bromid $[Coen_2(NH_3)Cl]Br_2$. Magnetische Susceptibilität: WELO. Einw. auf dl-3.4-Dioxy-phenylalanin: SH., TS.

Acetylacetonatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_5H_7O_2)]Ac_2$ (E I 406; s. a. GMELIN, S. 187, 188). a) d-Salze. $[Coen_2(C_5H_7O_2)]Cl_2 + H_2O$. Rote Nadeln. $[\alpha]_D$: $+543^0$ (Wasser) (WERNER, SCHWYZER, KARRER, *Helv.* 4, 119). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]Br_2 + H_2O$. Rote Prismen (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: $+460^0$ (Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 120). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]I_2 + H_2O$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von d-$[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2 + H_2O$ mit Acetylaceton in alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf 40^0 und nachfolgendem Versetzen mit Kaliumjodid (W., SCH., K., *Helv.* 4, 118). Granatrote Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D$: $+400^0$ (Wasser; c = 0,1). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)](ClO_4)_2$. Granatrote Prismen (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: $+543^0$ (Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 121). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]S_2O_6$. Granatrote Krystalle (aus 60%igem Alkohol). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol (W., SCH., K., *Helv.* 4, 121). Wird durch heißes Wasser racemisiert. $[\alpha]_D$: $+433^0$ (Wasser). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)](NO_3)_2$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aceton (W., SCH., K., *Helv.* 4, 122). $[\alpha]_D$: $+550^0$. — $[Coen_2(C_5H_7O_2)](SCN)_2 + 2H_2O$. Rote Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Wasser (W., SCH., K., *Helv.* 4, 121). $[\alpha]_D$: $+533^0$ (Wasser). — b) l-Salze. $[Coen_2(C_5H_7O_2)]Cl_2 + H_2O$. Rote Nadeln. $[\alpha]_D$: -550^0 (Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 119). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]Br_2 + H_2O$. Rote Prismen (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: -460^0 (Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 120). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]I_2 + H_2O$. *B.* Aus l-$[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2 + H_2O$ und Acetylaceton in alkoholisch-wäßriger Kalilauge und Versetzen mit Kaliumjodid (W., SCH., K., *Helv.* 4, 118). Granatrote Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (W., SCH., K.). $[\alpha]_D$: -400^0 (Wasser; c = 0,1) (W., SCH., K.). Physiologische Wirkung: OSWALD, *Bio. Z.* 127, 165. — $[Coen_2(C_5H_7O_2)](ClO_4)_2$. Granatrote Prismen (aus Alkohol). $[\alpha]_D$: -543^0 (Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 121). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)]S_2O_6$. Granatrote Krystalle (aus 60%igem Alkohol). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol (W., SCH., K., *Helv.* 4, 121). Wird durch heißes Wasser racemisiert. $[\alpha]_D$: -480^0 (Wasser). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)](NO_3)_2$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aceton; $[\alpha]_D$: -550^0 (Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 122). — $[Coen_2(C_5H_7O_2)](SCN)_2 + 2H_2O$. Rote Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D$: -533^0 (Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 121).

Propionylacetonatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_6H_9O_2)]Ac_2$ (GMELIN, S. 188, 189). a) dl-Salze. $[Coen_2(C_6H_9O_2)]Cl_2 + H_2O$. Granatrote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (WERNER, SCHWYZER, KARRER, *Helv.* 4, 124). — $[Coen_2(C_6H_9O_2)]Br_2 + H_2O$. Granatrote Krystalle (W., SCH., K., *Helv.* 4, 123). — $[Coen_2(C_6H_9O_2)]I_2 + H_2O$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von dl-$[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2 + H_2O$ mit Propionylaceton in alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf 40^0 und nachfolgendem Versetzen mit Kaliumjodid (W., SCH., K., *Helv.* 4, 123). Granatrote Prismen (aus Wasser). 100 cm^3 Wasser lösen bei 15^0 2,1 g, bei 60^0 21 g. — $[Coen_2(C_6H_9O_2)](ClO_4)_2$. Granatrote Krystalle (aus Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 125). — $[Coen_2(C_6H_9O_2)]SO_4$. Rote Nadeln (W., SCH., K., *Helv.* 4, 125). — $[Coen_2(C_6H_9O_2)]S_2O_6$. Orangerote Nadeln (aus Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 125). — $[Coen_2(C_6H_9O_2)](NO_3)_2 + H_2O$. Granatrote Krystalle (W., SCH., K., *Helv.* 4, 124). — $[Coen_2(C_6H_9O_2)](SCN)_2$. Granatrote Krystalle (aus Wasser) (W., SCH., K., *Helv.* 4, 125). — b) d-Salze. $[Coen_2(C_6H_9O_2)]I_2 + H_2O$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von d-$[Coen_2(OH_2)Cl]Br_2 + H_2O$ mit Propionylaceton in alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf 40^0 und nachfolgendem Versetzen mit Kaliumjodid (W., SCH., K., *Helv.* 4, 126). Granatrote Säulen (aus Wasser). $[\alpha]_D$: $+465^0$ (Wasser; c = 0,1). Rotationsdispersion: W., SCH., K. Bei ca. 4 Monate langem Aufbewahren sinkt der Wert der spezif.

Drehung auf +402°. — [Coen$_2$(C$_6$H$_9$O$_2$)](ClO$_4$)$_2$. Granatrote Krystalle (aus Wasser). [α]$_D$: +504° (Wasser; c = 0,1) (W., Sch., K., *Helv.* 4, 128). Das Drehungsvermögen nimmt bei ca. 4 Monate langem Aufbewahren auf +434° ab. — [Coen$_2$(C$_6$H$_9$O$_2$)]S$_2$O$_6$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. [α]$_D$: +477° (Wasser; c = 0,03) (W., Sch., K., *Helv.* 4, 128). Das Drehungsvermögen nimmt bei ca. 4 Monate langem Aufbewahren auf +404° ab. — [Coen$_2$(C$_6$H$_9$O$_2$)](NO$_3$)$_2$. Krystalle. [α]$_D$: +596° (Wasser; c = 0,1) (W., Sch., K., *Helv.* 4, 127). Das Drehungsvermögen nimmt bei ca. 4 Monate langem Aufbewahren auf +496° ab. — c) l-Salze. [Coen$_2$(C$_6$H$_9$O$_2$)]I$_2$ + H$_2$O. *B.* Bei kurzem Erwärmen von l-[Coen$_2$(OH$_2$)Cl]Br$_2$ + H$_2$O mit Propionylaceton in alkoholisch-wäßriger Kalilauge auf 40° und nachfolgendem Versetzen mit Kaliumjodid (W., Sch., K., *Helv.* 4, 126). Granatrote Säulen (aus Wasser). [α]$_D$: —434° (Wasser; c = 0,1). Rotationsdispersion: W., Sch., K. Bei ca. 4 Monate langem Aufbewahren sinkt der Wert der spezif. Drehung auf —390°. — [Coen$_2$(C$_6$H$_9$O$_2$)](ClO$_4$)$_2$. Granatrote Krystalle (aus Wasser). [α]$_D$: —496° (Wasser; c = 0,1) (W., Sch., K., *Helv.* 4, 128). Das Drehungsvermögen nimmt bei 4 Monate langem Aufbewahren auf —458° ab. — [Coen$_2$(C$_6$H$_9$O$_2$)]S$_2$O$_6$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). [α]$_D$: —492° (Wasser; c = 0,03) (W., Sch., K., *Helv.* 4, 128). Schwer löslich in Wasser. Das Drehungsvermögen nimmt bei ca. 4 Monate langem Aufbewahren auf —420° ab. — [Coen$_2$(C$_6$H$_9$O$_2$)](NO$_3$)$_2$. Krystalle. [α]$_D$: —591° (Wasser; c = 0,1) (W., Sch., K., *Helv.* 4, 127). Das Drehungsvermögen nimmt bei ca. 4 Monate langem Aufbewahren auf —511° ab.

Chloroäthylamindiäthylendiaminkobalt(III)-salze [Coen$_2$(C$_2$H$_7$N)Cl]Ac$_2$ (Gmelins Handbuch, 8. Aufl., Syst. Nr. 58, Teil B, S. 163). [Coen$_2$(C$_2$H$_7$N)Cl]Cl$_2$ + H$_2$O. *B.* Aus trans-[Coen$_2$Cl$_2$]Cl beim Behandeln mit Äthylamin in Wasser (Meisenheimer, *A.* 438, 254). Violettrote Krystalle. Das krystallwasserfreie Salz ist ziegelrot. Sehr leicht löslich in Wasser und konz. Salzsäure, schwerer in verd. Salzsäure. Die wäßr. Lösung ist beim Kochen beständig. Wird durch verd. Kalilauge erst beim Erwärmen zersetzt. Die violettrote Farbe der Lösung schlägt auf Zusatz von Kalilauge in Gelbrot um. — [Coen$_2$(C$_2$H$_7$N)Cl]I$_2$. Leicht löslich in Wasser (M.). — Chloro-allylamin-diäthylendiaminkobalt(III)-salze [Coen$_2$(C$_3$H$_7$N)Cl]Ac$_2$ (Gmelin, S. 163). [Coen$_2$(C$_3$H$_7$N)Cl]Cl$_2$ + H$_2$O. *B.* Aus trans-[Coen$_2$Cl$_2$]Cl bei Einw. von Allylamin in Wasser (Meisenheimer, *A.* 438, 248). Violettrote Blättchen. Das wasserfreie Salz ist ein blaßviolettrosa Pulver. — [Coen$_2$(C$_3$H$_7$N)Cl]Br$_2$. Dunkelviolettrote Blättchen (M.). — [Coen$_2$(C$_3$H$_7$N)Cl]I$_2$. Dunkelviolettrote Tafeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Gegenwart von Jodionen (M.). — [Coen$_2$(C$_3$H$_7$N)Cl]S$_2$O$_6$. Violettrosa Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (M.). — [Coen$_2$(C$_3$H$_7$N)Cl](NO$_3$)$_2$. Dichroitische grün-violettrote Prismen (aus verd. Salpetersäure) (M.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat [Coen$_2$(C$_3$H$_7$N)Cl](C$_{10}$H$_{14}$O$_4$BrS)$_2$. Dichroitische violettrot-grünliche Prismen (M.).

trans-Chlorohydroxodiäthylendiaminkobalt(III)-chlorid [Coen$_2$(OH)Cl]Cl + H$_2$O (Gmelin, S. 259). Taubengraue Krystalle. Das getrocknete Salz ist perlgrau grünstichig. Sehr leicht löslich in Wasser mit carminroter, in verd. Salzsäure mit grüner Farbe (Meisenheimer, *A.* 438, 256). Beim Versetzen der Lösung in verd. Salzsäure mit Alkohol und Äther entstehen trans-[Coen$_2$(OH$_2$)Cl]Cl$_2$ und cis- und trans-[Coen$_2$Cl$_2$]Cl. Beim Erwärmen in Wasser und Zufügen von Kaliumbromid bildet sich trans-[Coen$_2$(OH$_2$)(OH)]Br$_2$. Beim Fällen der wäßr. Lösung mit Alkohol entsteht [Coen$_2$(OH$_2$)$_2$]Cl$_3$.

Dichlorodiäthylendiaminkobalt(III)-salze [Coen$_2$Cl$_2$]Ac (H 240; E I 407) (Gmelin, S. 235—243). cis-Reihe. [Coen$_2$Cl$_2$]Cl + H$_2$O. Zur Bildung durch Umlagerung der entsprechenden trans-Verbindung vgl. Uspenski, Tschibisow, *Z. anorg. Ch.* 164, 329; Benrath, *Z. anorg. Ch.* 177, 300. Absorptionsspektrum einer wäßr. Lösung bei 0°: U., Tsch., *Z. anorg. Ch.* 164, 331; *C.* 1927 II, 139. Photochemische Zersetzung der wäßr. Lösung in zirkular-polarisiertem ultraviolettem Licht: Bredig, *Z. ang. Ch.* 36, 457. Liefert beim Erwärmen mit Äthylamin [Coen$_2$(OH$_2$)$_2$]Cl$_3$ (Meisenheimer, *A.* 438, 255). — [Coen$_2$Cl$_2$]$_2$IrCl$_6$ + 4 H$_2$O. Schokoladenfarbenes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (Benrath, Kohlberg, *Z. anorg. Ch.* 138, 75). Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung. — trans-Reihe. [Coen$_2$Cl$_2$]Cl. Zur Bildung aus Äthylendiamin, Kobalt(II)-chlorid und Salzsäure nach Werner (*B.* 34 [1901], 1733) vgl. Uspenski, Tschibisow, *Z. anorg. Ch.* 164, 329. Absorptionsspektrum einer wäßr. Lösung bei 0°: U., Tsch., *Z. anorg. Ch.* 164, 331; *C.* 1927 II, 139. Magnetische Suszeptibilität: Berkman, Zocher, *Ph. Ch.* 124, 324. In wäßr. Lösung erfolgt je nach den Bedingungen Umlagerung in cis-[Coen$_2$Cl$_2$]Cl (s. H 241) oder Aufnahme von Wasser in den Komplex (Werner, *B.* 44 [1911], 875; Shibata, *J. Coll. Sci. Univ. Tokyo* 37 [1915], Nr. 2, S. 25; Matsuno, *J. Coll. Sci. Univ. Tokyo* 41 [1921], Nr. 11, S. 12; *Bl. chem. Soc. Japan* 1 [1926], 133; U., Tsch., *Z. anorg. Ch.* 164, 332). Geschwindigkeit der Aufnahme von Wasser: Ma.; spektrochemische Untersuchung des Gleichgewichts: U., Tsch. Geht bei 25° durch Einw. von Salzsäure von weniger als 12,5% in cis-[Coen$_2$Cl$_2$]Cl, durch Einw. von stärkerer Salzsäure in das nachfolgende Salz über (Benrath, *Z. anorg. Ch.* 177, 300; vgl. U., Tsch.). Liefert bei längerer Einw. von Anilin in Wasser die Verbindung [Coen$_2$(C$_6$H$_7$N)Cl]Cl$_2$ (s. bei Anilin, Syst. Nr. 1598) (Mei., *A.* 438, 242). — [Coen$_2$Cl$_2$]Cl + HCl + 2 H$_2$O. Absorptionsspektrum einer stark sauren Lösung bei

Zimmertemperatur: U., Tsch., *Z. anorg. Ch.* **164**, 331; *C.* **1927** II, 139. Magnetische Susceptibilität: Ber., Z., *Ph. Ch.* **124**, 324. — $[Coen_2Cl_2]IrCl_6 + H_2O$. Hellgrünes Krystallpulver. Verhält sich ähnlich wie die entsprechende cis-Verbindung (Benrath, Kohlberg, *Z. anorg. Ch.* **138**, 76). — Methionat $[Coen_2Cl_2]CH_2O_6S_2$. Grüne Tafeln (Price, Duff, *Soc.* **117**, 1076). — Sulfoacetat $[Coen_2Cl_2]C_2H_3O_5S$. *B.* Aus trans-$[Coen_2Cl_2]Cl$ und Sulfoessigsäure in Wasser in der Kälte (P., D., *Soc.* **117**, 1075). Smaragdgrüne Nadeln.

trans-$[Coen_2Br_2]Br + HgBr_2$ (H 242) (Gmelin, S. 252). *B.* Beim Kochen von cis-Methionatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid mit Quecksilber(II)-bromid in Kaliumbromid-Lösung (Price, Duff, *Soc.* **117**, 1075). Grüne Nadeln. — $[Coen_2(SO_4)]Br + H_2O$ (Gmelin, S. 279). Dunkelrote Krystalle. Wird an der Luft langsam wasserfrei (Duff, *Soc.* **121**, 452). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D. — $[Coen_2(SO_3)]Br + 3H_2O$ (Gmelin, S. 278). Goldbraune Nadeln (D.). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D. — cis-$[Coen_2(S_2O_3)]Br + 3H_2O$ (Gmelin, S. 279). Dunkelbraune Plättchen (aus Wasser) (D.). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D. — $[Coen_2(NO_3)_2]NO_3 + H_2O$ (Gmelin, S. 227). *B.* Beim Erwärmen von $[Coen_2(OH_2)_2](NO_3)_3 + H_2O$ mit Malonsäure in Wasser auf dem Wasserbad, Einengen, Aufbewahren über Schwefelsäure und Verreiben der lackartigen roten Masse mit absol. Alkohol (Schramm, *Z. anorg. Ch.* **180**, 170). Hygroskopische rote Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120° langsam, bei höherer Temperatur explosionsartig.

cis-Methionatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(CH_2O_6S_2)]Ac$ (Gmelins Handbuch, 8. Aufl., Syst. Nr. 58, Teil B, S. 297). $[Coen_2(CH_2O_6S_2)]Br + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid mit Methionsäure in Wasser (Price, Duff, *Soc.* **117**, 1073). Purpurrote Tafeln. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: Duff, *Soc.* **121**, 454. — $[Coen_2(CH_2O_6S_2)]NO_3 + 2H_2O$. Carminrote Tafeln (P., D.). — $[Coen_2(CH_2O_6S_2)]SCN$. Dunkelrote Krystalle (P., D.). — $[Coen_2(CH_2O_6S_2)]_2PtCl_6$. Hellbraune Krystalle (P., D.). — Methionat $[Coen_2(CH_2O_6S_2)]_2CH_2O_6S_2$. Rosa Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser (P., D.).

dl-Oxalatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_2O_4)]Ac$ (H 243; E I 410); (s. a. Gmelin, S. 288—290). $[Coen_2(C_2O_4)]Cl + H_2O$. Krystalle (Schramm, *Z. anorg. Ch.* **180**, 175). — $[Coen_2(C_2O_4)]Br$. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: Duff, *Soc.* **121**, 454. — $[Coen_2(C_2O_4)]_2SeO_4 + 3H_2O$. Dunkelrote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Verwittert an der Luft (J. Meyer, Dirska, Clemens, *Z. anorg. Ch.* **139**, 361). — $[Coen_2(C_2O_4)]NO_3 + aq$. *B.* Beim Erwärmen von $[Coen_2(OH_2)_2](NO_3)_3 + H_2O$ mit Oxalsäure in Wasser auf dem Wasserbad (Schr., *Z. anorg. Ch.* **180**, 170). — $[Coen_2(C_2O_4)][Cren(C_2O_4)_2] + 2H_2O$. Magnetische Susceptibilität: Welo, *Phil. Mag.* [7] **6**, 498; *C.* **1928** II, 2626. — cis-Malonatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_3H_2O_4)]Ac$ (E I 410) (Gmelin, S. 292). $[Coen_2(C_3H_2O_4)]Cl + 4H_2O$. Krystalle (Schramm, *Z. anorg. Ch.* **180**, 176). — $[Coen_2(C_3H_2O_4)]Br + xH_2O$. *B.* Aus Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und Malonsäure (Price, Duff, *Soc.* **117**, 1076). Dunkelrote Platten, die an der Luft sehr leicht verwittern. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., *Soc.* **121**, 454. — cis-Succinatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_4H_4O_4)]Ac$ (Gmelin, S. 293). $[Coen_2(C_4H_4O_4)]Br + 2H_2O$. *B.* Aus Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Wasser (D., *Soc.* **119**, 387). Braunrote Tafeln. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., *Soc.* **121**, 454. — $[Coen_2(C_4H_4O_4)]NO_3 + 2H_2O$. Braunrote Tafeln (D., *Soc.* **119**, 387). — Saures Succinat $[Coen_2(C_4H_4O_4)]C_4H_5O_4 + 4H_2O$. Braunrote Tafeln (aus Wasser) (D., *Soc.* **119**, 387). — cis-Dibromsuccinatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_4H_2O_4Br_2)]Ac$ (Gmelin, S. 293). $[Coen_2(C_4H_2O_4Br_2)]Br + 2H_2O$. *B.* Aus Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und Dibrombernsteinsäure in siedendem Wasser (D., *Soc.* **119**, 389). Purpurrote Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., *Soc.* **121**, 454. — $[Coen_2(C_4H_2O_4Br_2)]NO_3$. Hellpurpurrote Krystalle (D., *Soc.* **119**, 389). — Dibromsuccinat $[Coen_2(C_4H_2O_4Br_2)]_2C_4H_2O_4Br_2$. Hellviolette Krystalle (D., *Soc.* **119**, 389). — cis-Dimethylmalonatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_5H_6O_4)]Ac$ (Gmelin, S. 292). $[Coen_2(C_5H_6O_4)]Cl + 2H_2O$. Mikrokrystalline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (Price, Duff, *Soc.* **117**, 1077). — $[Coen_2(C_5H_6O_4)]Br + 2H_2O$. *B.* Aus Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und Dimethylmalonsäure in Wasser (P., D.). Mikrokrystalline rote Platten. — $[Coen_2(C_5H_6O_4)]NO_3 + 2H_2O$. Rotes, mikrokrystallines Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser (P., D.). — cis-Maleinatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_4H_2O_4)]Ac$ (Gmelin, S. 293). $[Coen_2(C_4H_2O_4)]Br + 2H_2O$. *B.* Aus Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und Maleinsäure in siedendem Wasser (D., *Soc.* **119**, 388). Braunrote Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., *Soc.* **121**, 454. — $[Coen_2(C_4H_2O_4)]NO_3 + H_2O$. Braunrote Krystalle (D., *Soc.* **119**, 388). — Saures Maleinat $[Coen_2(C_4H_2O_4)]C_4H_3O_4$. Hellrote Nadeln (aus Wasser) (D., *Soc.* **119**, 388). — Saures Itaconatodiäthylendiaminkobalt(III)-itaconat $[Coen_2(C_5H_4O_4)]C_5H_5O_4 + 5H_2O$ (Gmelin, S. 293). Bräunlich-rote Nadeln (Duff, *Soc.* **119**, 389). — Saures Citraconatodiäthylendiaminkobalt(III)-citraconat $[Coen_2(C_5H_4O_4)]C_5H_5O_4$ (Gmelin, S. 293). Hellrote Nadeln (Duff, *Soc.* **119**, 389).

Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(CO_3)]Ac$ (E I 410) (GMELIN, S. 283). $[Coen_2(CO_3)]Cl + H_2O$. Dunkelrote Prismen; ist nach MEISENHEIMER (A. 438, 269) nicht krystallwasserhaltig. Absorptionsspektrum: SHIBATA, J. Coll. Sci. Univ. Tokyo 37 Art. 2 [1915], 12, 13; MATSUNO, J. Coll. Sci. Univ. Tokyo 41 Art. 10 [1921], 20. — $[Coen_2(CO_3)]Br + x H_2O$. Zur Darstellung vgl. PFEIFFER, GOLTHER, ANGERN, B. 60, 308. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: DUFF, Soc. 121, 454. — $[Coen_2(CO_3)]NO_3 + H_2O$. Zur Darstellung vgl. PF., G., A., B. 60, 308. — trans-$[Coen_2(SCN)_2]SeO_4H$ (GMELIN, S. 256). Rubinrote Krystalle (J. MEYER, DIRSKA, CLEMENS, Z. anorg. Ch. 139, 362). — cis-Mesotartratodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_4H_4O_6)]Ac$ (GMELIN, S. 293). $[Coen_2(C_4H_4O_6)]Br + 2H_2O$. B. Aus Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid und Mesoweinsäure in siedendem Wasser (DUFF, Soc. 119, 388). Braunrote Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: D., Soc. 121, 454. — Saures Mesotartrat $[Coen_2(C_4H_4O_6)]C_4H_5O_6 + H_2O$. Hellrote Krystalle (D., Soc. 119, 388).

cis-Sulfoacetatodiäthylendiaminkobalt(III)-salze $[Coen_2(C_2H_2O_5S)]Ac$ (GMELIN, S. 296). $[Coen_2(C_2H_2O_5S)]Br$. B. Beim Erwärmen von Carbonatodiäthylendiaminkobalt(III)-bromid mit Sulfoessigsäure in Wasser, zuletzt im geschlossenen Gefäß auf 105° (PRICE, DUFF, Soc. 117, 1072). Rote Platten. Elektrische Leitfähigkeit: D., Soc. 121, 454. — $[Coen_2(C_2H_2O_5S)]NO_3$. Ziegelrote Platten (P., D.). — $[Coen_2(C_2H_2O_5S)]SCN$. Ziegelrote Krystalle (P., D.). — $[Coen_2(C_2H_2O_5S)]_2[PtCl_6]$. Hellbraune Krystalle (P., D.). — Saures Sulfoacetat $[Coen_2(C_2H_2O_5S)]C_2H_3O_5S$. Rosa Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser (P., D.).

Trinitroäthylendiaminamminkobalt(III) $[Coen(NH_3)(NO_2)_3]$ (H 247; E I 412) (GMELIN, S. 306). Gelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (RIESENFELD, KLEMENT, Z. anorg. Ch. 124, 9).

Trioxalatodiäthylendiamindiammindikobalt(III) $[(CoenNH_3)_2(C_2O_4)_3] + 0{,}5H_2O$ (GMELIN, S. 312). Rotviolette Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (R., KL., Z. anorg. Ch. 124, 4, 13).

Tetraäthylendiamindioldikobalt(III)-salze $[en_2Co(OH)_2Coen_2]Ac_4$ (E I 412) (GMELIN, S. 346, 347). B. Das nicht näher beschriebene Dithionat entsteht beim Kochen von cis-$[Coen_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$ (H 4, 245) mit Acetanhydrid (FRANK, Wiss. Ind. 2, 13; C. 1923 I, 894). — $[en_2Co(OH)_2Coen_2]Cl_4 + 4H_2O$. Violettrote Krystalle (F.). — $[en_2Co(OH)_2Coen_2]Br_4 + 2H_2O$. Dunkelrotviolette Krystalle (F.). — $[en_2Co(OH)_2Coen_2]I_4$. Braunrote Krystalle (F.). — $[en_2Co(OH)_2Coen_2](CrO_4)_2 + 2H_2O$. Rotviolette Krystalle (F.). — $[en_2Co(OH)_2Coen_2](Cr_2O_7)_2 + 2H_2O$. Gelbbraune Krystalle (F.). — Oxalat $[en_2Co(OH)_2Coen_2](C_2O_4)_2 + 5H_2O$. Hellrote Krystalle (F.). — Tetraäthylendiamin-μ-amino-peroxo-kobalt(III)-kobalt-(IV)-bromid $\left[en_2Co\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{NH_2}Coen_2\right]Br_4 + 6H_2O$ (E I 413) (GMELIN, S. 353). Photochemische Zersetzung durch zirkularpolarisiertes ultraviolettes Licht: BREDIG, Z. ang. Ch. 36, 457.

Hexaäthylendiaminhexoltetrakobalt(III)-nitrat $[Co\{Coen_2(OH)_2\}_3](NO_3)_6$ (H 247) (GMELIN, S. 372). Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration und elektrische Leitfähigkeit der Lösungen: KRUYT, VAN DER WILLIGEN, Koll.-Z. 45, 312; C. 1928 II, 1535.

Ni Triäthylendiaminnickel(II)-salze (H 247; E I 414). $[Nien_3][KC_2O_4]_2 + 3H_2O$. Rosa Pulver. Löslich in Wasser mit violetter Farbe, unlöslich in Alkohol, Benzol, Äther und Aceton (SPACU, VOICU, Bulet. Cluj 4, 155, 160; C. 1929 I, 3080). — $[Nien_3]_2[FeCN_6] + 5H_2O$. Violettrote Krystalle (REIHLEN, ZIMMERMANN, A. 451, 88). Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Bildung eines weißen Niederschlags, wobei die Lösung alkalisch wird. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: R., Z. — $[Nien_3][PtCl_4]$ (H 247) (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 68: Platin, Teil C [Berlin 1940], S. 325). Sehr schwer löslich in Wasser (GRÜNBERG, PSCHENITZIN, Z. anorg. Ch. 157, 179). Liefert beim Erhitzen auf 190° bis 200° $[Pten_2]Cl_2$ (G., PSCH.). — Kupfer(II)-biuretsalz $[Nien_3][Cu(C_2H_3O_2N_3)_2] + 4H_2O$ (?). Rote Krystalle (TRAUBE, WOLFF, B. 60, 47). — Nickel(II)-biuretsalz $[Nien_3][Ni(C_2H_3O_2N_3)_2] + 4H_2O$. Gelbe Krystalle (T., W.). — Tartrat $[Nien_3]C_4H_4O_6 + 3H_2O$. B. Aus $[Nien_3]Cl_2 + 2H_2O$ und Silbertartrat in Wasser (BUCKNALL, WARDLAW, Soc. 1928, 2741). Krystalle.

$[Nien_2(OH_2)_2]SO_4$. Zur opt. Spaltung vgl. WAHL, Comment. phys.-math. Helsingfors 4, Nr. 14; C. 1928 I, 1377. — $[Nien_3][PtCl_6]$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 68: Platin, Teil C [Berlin 1940], S. 326). Hellroter Niederschlag (PETERS, Z. anorg. Ch. 118, 176).

Ru Nitrosohydroxoäthylendiaminruthenium(III)-salze $[Ru\,en_2(NO)(OH)]Ac_2$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 63: Ruthenium [Berlin 1938], S. 36, 53, 61, 65, 69, 85). $[Ruen_2(NO)(OH)]Cl_2$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (WERNER, SMIRNOFF, Helv. 3, 743). — $[Ruen_2(NO)(OH)]Br_2$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser (W., SM.). — $[Ruen_2(NO)(OH)]I_2$. B. Neben $[Ruen(NO)I_3]$ aus $K_2[Ru(NO)Cl_5]$

durch folgeweise Einw. von Äthylendiamin und Kaliumjodid in Wasser (CHARONNAT, *A. ch.* [10] **16** [1931], 227; *C. r.* **178**, 1281). Goldgelbe Blättchen; Täfelchen (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser (W., SM.; CH.). Läßt sich nicht in opt.-akt. Komponenten spalten (W., SM.). — $[Ruen_2(NO)(OH)](ClO_4)_2$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (W., SM.). — $[Ruen_2(NO)(OH)]SO_4$. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser (W., SM.). — $[Ruen_2(NO)(OH)](NO_3)_2$. Dunkelgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser (W., SM.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $[Ruen_2(NO)(OH)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$ + aq. Gelbe Prismen (W., SM.). — [d-Campher]-β-sulfonat $[Ruen_2(NO)(OH)](C_{10}H_{15}O_4S)_2$. Gelbe Blätter. Leicht löslich in Wasser (W., SM.).

cis(?)-$[Ruen_2(NO)I]I_2$ (GMELIN, S. 69). Tiefdunkelrote Krystalle (CHARONNAT, *A. ch.* [10] **16** [1931], 242; *C. r.* **178**, 1281). — trans(?)-$[Ruen_2(NO)I]I_2$ (GMELIN, S. 68). Krystallisiert mit 2 H_2O in hellroten Nadeln, mit 1 H_2O in dunkelorangeroten Krystallen (CHARONNAT, *A. ch.* [10] **16** [1931], 239; *C. r.* **178**, 1281). — $[Ruen(NO)I_3]$ (GMELIN, S. 71). Rotbraune Krystalle. Unlöslich in heißem Wasser und in Äther, sehr schwer löslich in Alkohol (CHARONNAT, *A. ch.* [10] **16** [1931], 229). — $en_2H_4[RuCl_7]$ (GMELIN, S. 112). Rote Nadeln oder braunrote Blättchen (GUTBIER, *B.* **56**, 1010). Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich mit Wasser. — $en_2H_4[RuBr_7]$ (GMELIN, S. 114). Tiefdunkle Blättchen (G., *B.* **56**, 1011). — $enH_2[RuBr_5]$ (GMELIN, S. 114). Schwarze Nadeln (G., *Z. anorg. Ch.* **129**, 86).

Rh dl-Triäthylendiaminrhodiumchlorid dl-$[Rhen_3]Cl_3$ + aq (E I 414; s. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 64: Rhodium [Berlin 1938], S. 113). Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Ph. Ch.* **97**, 2, 3. — $2C_2H_8N_2 + 4HCl + RhCl_3$ (GMELIN, S. 92). Carminrote, tetragonale Prismen (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* **129**, 82).

Ir Triäthylendiaminiridium(III)-salze $[Iren_3]Ac_3$ (GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 67: Iridium [Berlin 1939], S. 148—150). dl-Reihe. $[Iren_3]Br_3 + 3H_2O$. Prismen (WERNER, SMIRNOFF, *Helv.* **3**, 482). — $[Iren_3]I_3 + H_2O$. *B.* Bei 15—16-stdg. Erhitzen von $Na_3[IrCl_6] + 12H_2O$ mit Äthylendiamin in Wasser im Rohr auf 140° und Fällen des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (LEBEDINSKI, *Izv. Inst. Platiny* **4**, 240; C. **1926** II, 1630). Beim Erhitzen von Äthylendiamin mit der Verbindung $Na_3[IrCl_2(NO_2)_4] + 2H_2O$ und Wasser im Rohr auf 170° und nachfolgendem Behandeln mit Kaliumjodid neben dl-$[Iren_2(NO_2)_2]I$; man trennt durch Krystallisation oder mittels der d-Campher-β-sulfonate (W., SM., *Helv.* **3**, 476). Gelblich-rosafarbene Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (L.). Fällungsreaktionen: L. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: L. — $[Iren_3](ClO_4)_3$. Krystallpulver (aus Wasser) (W., SM.). — $[Iren_3](NO_3)_3$. Kryställchen (W., SM.). — Pikrat $[Iren_3][C_6H_2O_7N_3]_3$. Gelbe Tafeln. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser (L., *Izv. Inst. Platiny* **4**, 242; *C.* **1926** II, 1630). — d-Reihe. $[Iren_3]I_3$. Kryställchen (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser (WERNER, SMIRNOFF, *Helv.* **3**, 483). $[\alpha]_D$: +42° (Wasser; p = 0,25); Rotationsdispersion: W., SM. — $[Iren_3](ClO_4)_3$. Krystallmehl (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +48,5° (Wasser; p = 0,2) (W., SM.). Rotationsdispersion: W., SM. — $[Iren_3](NO_3)_3$. Kryställchen. Leicht löslich in Wasser (W., SM.). $[\alpha]_D$: +57,2° (Wasser; p = 0,25). Rotationsdispersion: W., SM. — l-Reihe. $[Iren_3]Br_3 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (W., SM., *Helv.* **3**, 484). $[\alpha]_D$: —50° (Wasser; p = 0,2). Rotationsdispersion: W., SM. — $[Iren_3](ClO_4)_3$. Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D$: —47,5° (Wasser; p = 0,2) (W., SM.). Rotationsdispersion: W., SM. — $[Iren_3](NO_3)_3$. Krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich (W., SM.). $[\alpha]_D$: —57,5° (Wasser; p = 0,2). Rotationsdispersion: W., SM. — Salz des 3-Nitro-d-camphers $[Iren_3](C_{10}H_{15}O_3N)_3$. Grobkrystallines Pulver. Schwer löslich in Wasser (W., SM.).

cis-Dinitrodiäthylendiaminiridium(III)-salze $[Iren_2(NO_2)_2]Ac$ (GMELIN, S. 167 bis 169). Die Salze geben bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung (WERNER, SMIRNOFF, *Helv.* **3**, 473). — dl-Reihe. $[Iren_2(NO_2)_2]Br$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser (W., SM., *Helv.* **3**, 476). — $[Iren_2(NO_2)_2]I$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylendiamin mit dem Salz $Na_3[IrCl_2(NO_2)_4] + 2H_2O$ und Wasser im Rohr auf 170° und nachfolgendem Behandeln mit Kaliumjodid neben dem racem. Jodid $[Iren_3]I_3$; man trennt durch Krystallisation oder besser mittels der d-Campher-β-sulfonate (W., SM., *Helv.* **3**, 476). Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — $[Iren_2(NO_2)_2]ClO_4$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich (W., SM.). — $[Iren_2(NO_2)_2]NO_3$. Prismen (W., SM.). — d-Reihe. $[Iren_2(NO_2)_2]Br$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D$: +26° (Wasser; p = 0,25) (W., SM., *Helv.* **3**, 480). Rotationsdispersion: W., SM. — $[Iren_2(NO_2)_2]ClO_4$. Krystallmehl (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (W., SM.). $[\alpha]_D$: +24,8° (Wasser; p = 0,25); Rotationsdispersion: W., SM. — $[Iren_2(NO_2)_2]NO_3$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (W., SM.). $[\alpha]_D$: +27,2° (Wasser; p = 0,25); Rotationsdispersion: W., SM. — [d-Campher]-β-sulfonat $[Iren_2(NO_2)_2]C_{10}H_{15}O_4S$. Täfelchen vom Aussehen der Stearinsäure (W., SM.). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $[Iren_2(NO_2)_2]C_{10}H_{14}O_4BrS$. Glasartige Masse (W., SM.). — l-Reihe. $[Iren_2(NO_2)_2]Br$. $[\alpha]_D$: —26° (Wasser; p = 0,25) (W., SM., *Helv.* **3**, 481). Rotationsdispersion: W., SM. — $[Iren_2(NO_2)_2]ClO_4$. $[\alpha]_D$: —25,6° (Wasser, p = 0,25)

(W., SM.). Rotationsdispersion: W., SM. — $[Iren_2(NO_2)_2]NO_2$. $[\alpha]_D$: —26,8° (Wasser; p = 0,25) (W., SM.). Rotationsdispersion: W., SM. — [l-Campher]-β-sulfonat $[Iren_2(NO_2)_2]C_{10}H_{15}O_4S$ (W., SM.).

Pt $[Pten_2]Cl_2$ (H 248; E I 415). Schmilzt nicht bis 220° (RAY, BOSE-RAY, ADHIKARI, *Quart. J. indian chem Soc.* **4**, 473; *C.* **1928** I, 669). Einw. von Ozon in saurer Lösung: TSCHUGAJEW, CHLOPIN, *Z. anorg. Ch.* **151**, 257, 264. — $[Pten_2][ZnCl_4]$. Ziemlich leicht löslich in Wasser (GRÜNBERG, PSCHENITZIN, *Z. anorg. Ch.* **157**, 182). — $[Pten_2]Cl_2 + 2HgCl_2$. Prismen (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **126**, 136). — $[Pten_2]I_2$. *B.* Aus Platin(II)-jodid und wäßr. Äthylendiamin-Lösung über $[PtenI_2]$ (SCHLEICHER, HENKEL, SPIES, *J. pr.* [2] **105**, 33). Aus cis- oder, weniger leicht, aus trans-$[Pt(C_6H_5\cdot NH_2)_2I_2]$ und wäßr. Äthylendiamin-Lösung (SCHL., H., SP.). Farblose Krystalle. Gibt bei der Einw. von verd. Schwefelsäure, $NaHSO_4$, schwach angesäuerter Silbersulfat-Lösung oder bei der Einw. anderer Säuren Platin(II)-jodid und goldfarbene, schwer lösliche Krystalle ($[Pt_2en_4I + 12H_2O]I + 5H_2O$?) (SCHL., SCHMITZ, *Z. anorg. Ch.* **142**, 367; vgl. SCHL., H., SP.). — $[Pten_2][Pt(SCN)_4]$. Goldgelbe Tafeln (GRÜNBERG, *Izv. Inst. Platiny* **6**, 150; *C.* **1928** II, 2228). Löslich in siedendem Wasser und wäßr. Aceton, unlöslich in kaltem Wasser und wasserfreiem Aceton. — $[Pten(NH_3)_2]Cl_2 + 4HgCl_2$. Nadeln (STRÖMHOLM, *Z. anorg. Ch.* **126**, 140). — $[Pten(CH_3\cdot NH_2)_2]Cl_2 + 6HgCl_2$. Körner und Prismen (STR.). — $[Pten(C_2H_5\cdot NH_2)_2]Cl_2 + 6HgCl_2$. Prismen und Nadeln (STR.). — $[Pten\{(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH_2\}_2]Cl_2 + 4HgCl_2$. Nadeln (STR.). — $4C_2H_8N_2 + PtCl_2 + 5HgCl_2$. Nadeln. Schwer löslich (STR.). — $[Pten(NH_3)(NO_2)]Cl$. Prismen (TSCHERNJAJEW, *Izv. Inst. Platiny* **6**, 25, 69; *C.* **1929** I, 1204). 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° ca. 35,7 g. — $[Pten(NH_3)(NO_2)]_2PtCl_4$. Dunkelrosa Prismen (aus Wasser). (TSCHE., *Izv. Inst. Platiny* **4**, 267; **6**, 25, 70; *C.* **1926** II, 1630; **1929** I, 1204). 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° 0,5 g. — $[Pten(NO_2)_2]$. Prismen (TSCHE., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 62; *C.* **1929** I, 1204). 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° 0,06 g. — $[Pten(NO_2)Cl]$. Prismen (TSCHE., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 24, 65; *C.* **1929** I, 1204). — $[PtenCl_2]$ (H 249; E I 415). Gibt bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in verd. Salzsäure en + $PtCl_3$ (TSCHUGAJEW, TSCHERNJAJEW, *Z. anorg. Ch.* **182**, 161, 167). — $[PtenI_2]$. *B.* Aus Platin(II)-jodid und wäßr. Äthylendiaminlösung (SCHLEICHER, HENKEL, SPIES, *J. pr.* [2] **105**, 33). Gelbe Nadeln. — cis-$[Pten(SCN)_2]$. Hellgelbe Nadeln. F: 170° (GRÜNBERG, *Izv. Inst. Platiny* **6**, 142; *C.* **1928** II, 2228). Löslich in Methanol und Aceton; 100 g gesättigter wäßriger Lösung enthalten bei 20° 0,069 g.

$C_2H_8N_2 + PtCl_3$. Rote Nadeln (aus Wasser). Beständig gegen Säuren (TSCHUGAJEW, TSCHERNJAJEW, *Z. anorg. Ch.* **182**, 167). Gibt mit K_2PtCl_4 in wäßr. Lösung einen violetten Niederschlag.

Triäthylendiaminplatin(IV)-salze $[Pten_3]Ac_4$. dl-Reihe. $[Pten_3]Cl_4 + 2,5H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Platinchlorwasserstoffsäure mit Äthylendiaminmonohydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (WERNER, *Vjschr. naturf. Ges. Zürich* **62** [1917], 555). Beim Kochen von $[PtenCl_4]$ mit Äthylendiamin (SCHLEICHER, HENKEL, SPIES, *J. pr.* [2] **105**, 36). Nadeln (aus Wasser). Rhombisch-bisphenoidisch (JAEGER, *Z. Kr.* **58**, 173). Leicht löslich in heißem Wasser (W.). — $[Pten_3]I_4 + H_2O$. Braungelbe Prismen (aus Wasser) (W.). — $[Pten_3](NO_3)_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (W.). Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Konzentration und elektrische Leitfähigkeit der Lösungen: KRUYT, VAN DER WILLIGEN, *Koll.-Z.* **45**, 314; *C.* **1928** II, 1535. — $[Pten_3](SCN)_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser) (W.; J.). Wahrscheinlich monoklin (J.). — d-Reihe. $[Pten_3]Cl_4 + 3H_2O$. Nadeln. Monoklin sphenoidisch (J.). Sehr leicht löslich in Wasser (W.). $[\alpha]_D$: +86° (Wasser; p = 0,5); Rotationsdispersion: W. — $[Pten_3]Br_4 + 1,5H_2O$. Rhombische Krystalle (aus Wasser) (J.). — $[Pten_3]I_4$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 85° unter Schwarzfärbung (W.). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (W.). $[\alpha]_D$: +56° (Wasser; p = 0,5); Rotationsdispersion: W. — $[Pten_3](NO_3)_4 + 2H_2O$. Monoklin sphenoidische Krystalle (aus Wasser) (J.). $[\alpha]_D$: +80° (Wasser; p = 0,5); Rotationsdispersion: W. — $[Pten_3](SCN)_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Rhombisch (J., *Z. Kr.* **58**, 177). $[\alpha]_D$: +84° (Wasser; p = 0,5); Rotationsdispersion: W. — l-Reihe. $[Pten_3]Cl_4 + 3H_2O$. Nadeln. Monoklin sphenoidisch (J.). Sehr leicht löslich in Wasser (W.). $[\alpha]_D$: —88° (Wasser; p = 0,5); Rotationsdispersion: W. — $[Pten_3]I_4$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (W.). $[\alpha]_D$: —56° (Wasser; p = 0,5); Rotationsdispersion: W. — $[Pten_3](NO_3)_4 + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin-sphenoidisch (J.). $[\alpha]_D$: —76° (Wasser; p = 0,5). Rotationsdispersion: W. — $[Pten_3](SCN)_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Rhombisch (J.). $[\alpha]_D$: —84° (Wasser; p = 0,5); Rotationsdispersion: W. — d-Tartrat $[Pten_3](C_4H_4O_6)_2$. Nadeln (W.).

$[Pten_2Cl_2]Cl_2$. *B.* Bei Einw. von Äthylendiamin auf das Pyridin-Komplexsalz $[Pten(C_5H_5N)_2Cl_2]Cl_2$ (SCHLEICHER, HENKEL, SPIES, *J. pr.* [2], **105**, 37). Durch Chlorierung von $[Pten_2]Cl_2$ in Wasser (SCHL., H., SP., *J. pr.* [2] **105**, 34). Krystallisiert aus Wasser je nach den Versuchsbedingungen mit 1, 2 oder $3H_2O$. — $[Pten_2Cl_2][PtCl_4]$ (?). Bräunlicher Niederschlag. Unlöslich in Wasser (SCHL., H., SP.). — $[Pten_2Br_2]Cl_2 + 2H_2O$. *B.* Aus $[Pten_2]Cl_2$ und

Brom in Wasser + Alkohol (SCHL., H., SP., *J. pr.* [2] **105**, 35). Gelb; wird an der Luft allmählich grün. Gibt mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag, mit K_2PtCl_4 ein gelbes, in Wasser unlösliches Salz.

$[Pten(NH_3)_2Cl_2]Cl_2$. dl-Form. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (TSCHERNJAJEW, *Izv. Inst. Platiny* **6**, 94; *C.* **1929** I, 1204). — l-Form (TSCH.). — $[Pten(NH_3)_2(NO_2)Cl]Cl_2$. dl-Form. *B.* Aus $[Pten(NH_3)(NO_2)Cl_2]Cl$ und wäßr. Ammoniak (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 28, 31, 95; *C.* **1929** I, 1204). Tafeln. 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° 4 g. — l-Form. Krystalle. α_D: —0,25° (l = 2; 0,75 g in 17 cm³ Wasser); auf Zusatz von Alkalilauge wird eine rechtsdrehende Lösung erhalten (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 31, 51, 95; *C.* **1929** I, 1204). Ist in Wasser leichter löslich als die racem. Form. — d-Form. Krystalle. Ist in Wasser leichter löslich als die racem. Form (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 33, 95; *C.* **1929** I, 1204).

cis-$[Pten(NH_3)(NO_2)Cl_2]Cl$. dl-Form. *B.* Aus $[Pten(NH_3)Cl_3]Cl$ und Natriumnitrit in Wasser (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 35, 38, 91; *C.* **1929** I, 1204). Grünlichgelbe Krystalle. Verhalten bei der Adsorption an aktivierte Holzkohle: SHUKOW, SCHIPULINA, Ж. **61**, 1489. — l-Form. α_D: —0,14 (l = 1; c = 2) (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 41; vgl. TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 91; *C.* **1929** I, 1204). — cis-$[Pten(NH_3)(NO_2)Cl_2]Cl + H_2O$. *B.* Aus $[Pten(NH_3)(NO_2)Cl_3]$ beim Lösen in Salzsäure (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 36, 38, 92; *C.* **1929** I, 1204). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (TSCH.). Ist in opt.-akt. Antipoden erhalten worden (TSCH.). Verhalten bei der Adsorption an aktivierte Holzkohle: SHU., SCHI. — trans-$[Pten(NH_3)(NO_2)Cl_2]Cl$. Krystalle. 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° ca. 57 bis 58 g (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 28, 89; *C.* **1929** I, 1204). Verhalten bei der Adsorption an aktivierte Holzkohle: SHU., SCHI., Ж. **61**, 1489, 1495.

$[Pten(NH_3)Cl_3]Cl$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (TSCHERNJAJEW, *Izv. Inst. Platiny* **6**, 25, 90; *C.* **1929** I, 1204). Verhalten bei der Adsorption an aktivierte Holzkohle: SHUKOW, SCHIPULINA, Ж. **61**, 1489. — $[Pten(NH_3)(NO_2)Cl_2]$. Existiert in 2 stereoisomeren Formen: gelbe Krystalle und orangegelbe Prismen; 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° von den gelben Krystallen 0,9 g, von den orangegelben Prismen 0,53 g (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6** [1928], 35, 36, 91, 92). — $[Pten(NH_3)Cl_3]$. Rote Prismen (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 25, 90; *C.* **1929** I, 1204). 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° 0,8 g. Bildet übersättigte Lösungen. — $[Pten(NO_2)Cl_3]$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **6**, 36, 79; *C.* **1929** I, 1204). Löst sich bei 20° zu mehr als 1% in Wasser (TSCH.). Verhalten bei der Adsorption an aktivierte Holzkohle: SHU., SCHI., Ж. **61**, 1494. — $[PtenCl_4]$. *B.* Durch Chlorieren von $[PtenCl_2]$ SCHLEICHER, HENKEL, SPIES, *J. pr.* [2] **105**, 36). Gelbe Krystalle. Liefert beim Kochen mit Äthylendiamin $[Pten_3]Cl_4$, bei Einw. von Pyridin $[Pten(C_5H_5N)_2Cl_2]Cl_2$. — $[Cuen_2][PtCl_4]$ s. S. 677. — $[Znen_3][PtCl_4]$ s. S. 680. — $[Cden_3][PtCl_4]$ s. S. 680. — $[Nien_3][PtCl_4]$ s. S. 686. — $[Cuen_2][PtCl_6]$ s. S. 679. — $[Agen_2][PtCl_4]$ s. S. 680. — $[Znen_3][PtCl_6]$ s. S. 680. — $[Cden_3][PtCl_6] + 4C_2H_8N_2$ s. S. 680. — $[Nien_3][PtCl_6]$ s. S. 686. — $[Pten_3][PtCl_6]$. Fleischrosa (TSCHUGAJEW, TSCHERNJAJEW, *Z. anorg. Ch.* **182**, 168).

$\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\NO_2\end{matrix}PtenPt\begin{matrix}(NH_3)_2\\NO_2\end{matrix}\right]PtCl_4$. Hellrosa Schuppen; schwer löslich in Wasser (TSCHERNJAJEW, *Izv. Inst. Platiny* **4**, 268; **6**, 72; *C.* **1926** II, 1628; **1929** I, 1204). — $\left[\begin{matrix}NH_3 & NH_3\\OH\cdot NH_2PtenPtNH_2\cdot OH\\NO_2 & NO_2\end{matrix}\right]PtCl_4$. Hellrosa Nadeln (TSCH., *Izv. Inst. Platiny* **4**, 268; **6**, 72; *C.* **1926** II, 1628; **1929** I, 1204). 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 20° 0,03 g. [AMMERLAHN]

Funktionelle Derivate des Äthylendiamins.

N-Methyl-äthylendiamin $C_3H_{10}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (E I 415). *B.* Das Dihydrochlorid entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-guanidin-hydrochlorid mit 37%iger Salzsäure auf 160° (SCHOTTE, PRIEWE, *H.* **153**, 68; SCH., P., ROESCHEISEN, *H.* **174**, 158; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446547; *C.* **1927** II, 1079; *Frdl.* **15**, 1708). — Gibt beim Behandeln mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid N-Methyl-N-[β-guanidino-äthyl]-guanidin-dihydrobromid (SCH., P., *H.* **153**, 69). — Dihydrochlorid $C_3H_{10}N_2 + 2HCl$ (bei 100°). Ist im Gegensatz zu den Angaben von JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* **38** [1916], 2142 (s. E I 415) wasserfrei (SCH., P.; SCH., P., R.). Hygroskopische Blättchen (aus Alkohol). F: 131° (SCH., P., R.). — Dipikrat $C_3H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 225° (Zers.) (SCH., P.; SCH., P., R.).

N.N'-Dimethyl-äthylendiamin $C_4H_{12}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (H 250; E I 415). *Darst.* Aus N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-N.N'-dimethyl-äthylendiamin durch mehrstündiges Kochen mit 70%iger Schwefelsäure oder weniger gut durch Erhitzen mit Salzsäure

im Rohr auf 150° (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 236). — Dioxalato-N.N'-dimethyl-äthylendiamin-chromiate: $[Cr(C_2O_4)_2(C_4H_{12}N_2)]K + KI + 2H_2O$. Dunkelrote Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $[Cr(C_2O_4)_2(C_4H_{12}N_2)]K + KNO_3 + 2H_2O$. Dunkelrote Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. — $[Cr(C_2O_4)_2(C_4H_{12}N_2)]Ag + H_2O$. Bläulichrote Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in einer wäßr. Lösung von Kaliumnitrat; beim Zufügen von Alkohol zu dieser Lösung entstehen rote, in Wasser leicht lösliche Flocken.

N.N-Dimethyl-äthylendiamin, Dimethyl-[β-amino-äthyl]-amin $C_4H_{12}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Destillation der wäßr. Lösung von Dimethyl-äthyl-[β-amino-äthyl]-ammoniumhydroxyd, neben anderen Produkten (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1012). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Dimethylsulfat-Lösung und wasserfreiem Natriumcarbonat und nachfolgender Einw. von Natriumpikrat-Lösung N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-äthylenbisammoniumpikrat.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 250; E I 415). *B.* Zur Bildung aus Dimethylamin und Äthylenbromid nach FREUND, MICHAELIS (*B.* **30** [1897], 1385) vgl. HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1010. Durch Erhitzen einer Mischung von Paraformaldehyd mit Äthylendiaminsulfat auf 130—140° und Destillation des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (H., I.). Neben anderen Produkten bei der Destillation der wäßr. Lösung von Dimethyl-äthyl-[β-dimethylamino-äthyl]-ammoniumhydroxyd (H., I., *Soc.* **1927**, 1012). — Kp: 121—121,5°. — Gibt bei 2-tägigem Aufbewahren mit wenig Äthyljodid Dimethyl-äthyl-[β-dimethylamino-äthyl]-ammoniumjodid, bei Anwendung von 1 Mol Äthyljodid in äther. Lösung entstehen außerdem große Mengen N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-diäthyl-äthylenbisammoniumjodid. Liefert beim Behandeln mit 2.4.6-Trinitro-anisol in Benzol N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-äthylenbisammoniumpikrat. — Dipikrat $C_6H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 263° (Zers.).

Trimethyl-[β-amino-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{16}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 415). *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und alkoh. Ammoniak im Rohr, zuletzt auf dem Wasserbad (FRÄNKEL, NUSSBAUM, *Bio. Z.* **182**, 426). Das Hydrochlorid des Chlorids bildet sich beim Kochen von Trimethyl-[β-phthalimido-äthyl]-ammoniumchlorid mit Salzsäure (GABRIEL, *B.* **53**, 1993). — Das Hydrochlorid des Chlorids wirkt cholinartig und ist für Säugetiere erheblich giftig (LOEWY bei G., *B.* **53**, 1993). — Chlorid. Sehr hygroskopische Tafeln. Leicht löslich in Alkohol (F., N.). — Hydrochlorid des Chlorids $C_5H_{15}N_2\cdot Cl + HCl$. Krystalle (aus Methanol). F: 254° (Zers.) (G.). Löslich in Methanol, schwer löslich in Alkohol. — Chloroplatinat $C_5H_{15}N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. F: ca. 245° (Zers.) (G.). — Pikrat. F: 212—214° (Zers.) (G.).

Trimethyl-[β-methylamino-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{18}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und Methylamin in absol. Alkohol im Rohr, zuletzt auf dem Wasserbad (FRÄNKEL, NUSSBAUM, *Bio. Z.* **182**, 427). — Chlorid. Krystalle (aus Alkohol). — $C_6H_{17}N_2\cdot Cl + 3CdCl_2 + C_2H_6O$. Hellgelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 80°, erstarrt wieder und zersetzt sich von 200° an. — $C_6H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4 + \frac{1}{2}C_2H_6O$. Orangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt bei 80°, erstarrt wieder und verkohlt bei 225°.

Äthylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-äthylenbisammoniumhydroxyd $C_8H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 251; E I 415). *B.* Das Dichlorid bildet sich aus Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumchlorid und Trimethylamin in absol. Alkohol im Rohr, zuletzt auf dem Wasserbad (FRÄNKEL, NUSSBAUM, *Bio. Z.* **182**, 430). Das Dipikrat entsteht beim Kochen von Dimethyl-[β-amino-äthyl]-amin mit alkoh. Dimethylsulfat-Lösung und wasserfreiem Natriumcarbonat und nachfolgender Einw. von Natriumpikrat-Lösung oder beim Behandeln von N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin mit 2.4.6-Trinitro-anisol in Benzol (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1012). — Dichlorid. Sehr hygroskopische Krystalle (F., N.). — $C_8H_{22}N_2Cl_2 + AuCl_3$. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 165° (F., N.). — $C_8H_{22}N_2Cl_2 + 2CdCl_2$. Gelbliche Krystalle (aus verd. Cadmiumchlorid-Lösung). Schmilzt nicht bis 320° (F., N.). — $C_8H_{22}N_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Dunkelorangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt bei 80°, erstarrt bei 100° wieder und verkohlt bei 220° (F., N.).

N-Äthyl-äthylendiamin, β-Amino-diäthylamin $C_4H_{12}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthyl-N-[β-oxy-äthyl]-guanidin-hydrochlorid mit Salzsäure (D: 1,19) auf 180° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446547; *C.* **1927** II, 1079; *Frdl.* **15**, 1708). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp: etwa 130°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N.N'-Diäthyl-äthylendiamin $C_6H_{16}N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_2H_5$ (H 251).

H 251, Z. 27 v. u. statt „$AuCl_3$" lies „$2AuCl_3$".

Dimethyl-äthyl-[β-amino-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{18}ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Dipikrat entsteht beim Kochen von Dimethyl-äthyl-[β-phthalimido-äthyl]-ammoniumbromid mit 20%iger Salzsäure und nachfolgender Behandlung mit Natriumpikrat-Lösung (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1010). — Zersetzt sich bei der Destillation der wäßr. Lösung in Äthylen, Dimethyl-[β-amino-äthyl]-amin, Dimethyläthylamin und Acetaldehyd. — Dipikrat $C_6H_{17}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 198° (Zers.).

Dimethyl-äthyl-[β-dimethylamino-äthyl]-ammoniumhydroxyd, N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin-mono-hydroxyäthylat $C_8H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei 2tägigem Aufbewahren von N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin mit einer geringen Menge Äthyljodid bei Zimmertemperatur (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1011). — Zersetzt sich bei der Destillation der wäßr. Lösung in Äthylen, N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin und Dimethyläthylamin. — Pikrat $C_8H_{21}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. F: 212—214°.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-diäthyl-äthylenbisammoniumhydroxyd, N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin-bis-hydroxyäthylat $C_{10}H_{28}O_2N_2 = HO \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin und 1 Mol Äthyljodid in Äther, neben geringen Mengen anderer Produkte (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1011). — Nadeln (aus Alkohol), die beim Aufbewahren an der Luft oder im Exsiccator ihren Glanz verlieren. F: 233° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Dipikrat $C_{10}H_{26}N_2(O \cdot C_6H_2O_6N_3)_2$. F: 261° (Zers.).

N.N-Diäthyl-äthylendiamin, β-Amino-triäthylamin $C_6H_{16}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 251). Zur Bildung nach RISTENPART (*B.* **29** [1896], 2526) vgl. MANN, *Soc.* **1927**, 2910. — Bis-[β-amino-triäthylamin]-nickel(II)-salze: $[Ni(C_6H_{16}N_2)_2](SCN)_2$. Lilablaue Nadeln (aus absol. Alkohol). Sintert bei 204°; F: 213—214° (Zers.). $[Ni(C_6H_{16}N_2)_2]PtCl_6$. Aprikosenfarbenes Pulver. Schwärzt sich bei 165—168° und sintert bei 179—181°. Unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol.

N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-äthylendiamin $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Diäthyl-[β-brom-äthyl]-amin und Dimethylamin in Alkohol (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2282). Neben Diäthylvinylamin bei der trocknen Destillation von Trimethyl-[β-diäthylamino-äthyl]-ammoniumhydroxyd (M., H., *B.* **54**, 2281). — Schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 156—157°. — Monohydrobromid. Hygroskopisch. F: 180—181°. — Dihydrobromid $C_8H_{20}N_2 + 2HBr$. Krystalle. F: 207—208°. — Chloroplatinat $C_8H_{20}N_2 + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 220°. — Dipikrat $C_8H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 240°.

Trimethyl-[β-diäthylamino-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{24}ON_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. eines großen Überschusses an Trimethylamin auf eine Lösung von Diäthyl-[β-brom-äthyl]-amin in Alkohol (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2280). — Krystalle. — Liefert bei der trocknen Destillation Diäthylvinylamin und N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-äthylendiamin. — Bromid $C_9H_{23}N_2 \cdot Br$. Hygroskopische Krystalle. F: 208°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Essigester, unlöslich in Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

N.N.N'-Triäthyl-äthylendiamin $C_8H_{20}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Kp_{13}: 54—55° (I. G. Farbenind., D.R.P. 488890; *C.* **1930** I, 1654; *Frdl.* **16**, 2704).

N.N.N'.N'-Tetraäthyl-äthylendiamin $C_{10}H_{24}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 251). *B.* Beim Erhitzen von Benzolsulfonsäure-[β-chlor-äthylester] mit Diäthylamin (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* **47**, 251). — Kp_8: 65°; Kp_{10}: 70—72°. — Dihydrochlorid $C_{10}H_{24}N_2 + 2HCl$. F: 187°. — Chloroaurat. F: 198°. — Chloroplatinat $C_{10}H_{24}N_2 + H_2PtCl_6$. F: 234°.

N.N.N'-Triäthyl-N'-[γ-chlor-β-methyl-butyl]-äthylendiamin $C_{13}H_{29}N_2Cl = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHCl \cdot CH_3$. Kp_5: 103—106° (I. G. Farbenind., D.R.P. 486079; *C.* **1930** I, 1006; *Frdl.* **16**, 2688).

N.N'-Bis-[methyl-acetonyl-methylen]-äthylendiamin, N.N'-Bis-[4-oxo-pentyliden-(2)]-äthylendiamin, N.N'-Äthylen-bis-[4-oxo-2-imino-pentan], „Äthylendiamin-bis-acetylaceton", „Acetylacetonäthylendiamin" $C_{12}H_{20}O_2N_2 = [-CH_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3]_2$ bzw. desmotrope Form (H 252; E I 416). Liefert mit Chloracetylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin N.N'-Äthylen-bis-[N-chloracetyl-acetylacetonamin] (BENARY, *B.* **60**, 1833).

Komplexsalze. Der zweiwertige Rest des Äthylendiamin-bis-acetylacetons $-O \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH : C(CH_3) \cdot O-$ nimmt im Komplex 4 Koordinationsstellen ein (MORGAN, SMITH, *Soc.* **127**, 2031; **1926**, 912, 918). — Komplexe Kupfer(II)-

salze: $CuC_{12}H_8O_2N_2$. Zur Konstitution vgl. M., S., *Soc.* **1926**, 912. — $CuC_{12}H_{18}O_2N_2 + H_2O$. Schwarze, bei durchfallendem Licht dunkelgrüne Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei (M., S., *Soc.* **1926**, 918). Schmilzt bei 137° zu einer roten Flüssigkeit. Siedet unter Luftausschluß bei hoher Temperatur ohne Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln unter Bildung roter Lösungen des wasserfreien Salzes. Der Dampf gibt in Gegenwart von Luft an erhitzten Glasoberflächen einen Kupferspiegel. — $CuC_{12}H_{18}O_2N_2 + H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 + H_2O$. Grüne Tafeln, die sich an der Luft zersetzen; dabei entsteht das wasserfreie Salz $CuC_{12}H_{18}O_2N_2$ (M., S., *Soc.* **1926**, 919). Löslich in heißem Benzol mit roter Farbe, unlöslich in Petroläther. Geht beim Aufbewahren über festem Natriumhydroxyd oder geschmolzenem Calciumchlorid in das Salz $2CuC_{12}H_{18}O_2N_2 + NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ über. — $2CuC_{12}H_{18}O_2N_2 + H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Grüne Krystalle. Zersetzt sich langsam an der Luft sowie bei Behandlung mit Wasser und 2n-Natronlauge (M., S., *Soc.* **1926**, 919).

Komplexes Kobalt(II)-salz $CoC_{12}H_{18}O_2N_2 + 2H_2O$. Orangerote Prismen. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln zu orangefarbenen Lösungen, die an der Luft dunkel werden; leicht löslich in verd. Mineralsäuren unter Zersetzung (M., S., *Soc.* **127**, 2034). — Kobalt(III)-ammine $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]X$ (Morgan, Smith, *Soc.* **127**, 2032). Diese Salze können bei cis-Stellung der NH_3-Moleküle in 2 inaktiven spaltbaren Formen (mit cis-cis- bzw. cis-trans-Stellung der Sauerstoffatome der organischen Komponente) auftreten, während bei trans-Stellung der NH_3-Moleküle nur eine inaktive nicht spaltbare Form möglich ist. Die gewöhnliche Form der Salze enthält ein Gemisch der beiden Racemformen, wie sich durch optische Spaltung der d-Campher-β-sulfonate in mehrere rechts- und linksdrehende Fraktionen und Überführung von 2 rechtsdrehenden Fraktionen in 2 Bromide von erheblich verschiedener Rechtsdrehung nachweisen ließ. Bei mehrtägigem Aufbewahren gehen alle aktiven Salze in die inaktive nicht spaltbare Form über; nachdem diese einmal erhalten war, konnten auch bei mannigfacher Änderung der Bedingungen keine aktiven Salze mehr dargestellt werden (M., S., *Soc.* **127**, 2036). – $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]Cl + 2H_2O$. Hellbraune Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser mit braunroter Farbe, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in kochender konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Bromwasserstoffsäure ohne Zersetzung; die Lösung in siedender verdünnter Natronlauge entwickelt Ammoniak und wird rotbraun. Aus der konz. Lösung in Wasser werden bei Zugabe konz. Lösungen der Natrium- bzw. Kaliumsalze der entsprechenden Säuren die nachfolgenden Salze (in der gewöhnlichen Form) gefällt. — $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]Br$. Das in hellbraunen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln auftretende Salz existiert in mehreren Formen, die nur nach der optischen Drehung bzw. der Konfiguration unterschieden werden. a) Gewöhnliche Form (Gemisch der inaktiven spaltbaren Formen). — b) Rechtsdrehende cis-cis-Form(?). $[\alpha]_{670,8}$: +452° (Wasser; c = etwa 0,5) (Morgan, Smith, *Soc.* **127**, 2036), +531° (Wasser; c = 0,5) (Wood bei M., S., *Soc.* **127**, 2036 Anm.). — c) Rechtsdrehende cis-trans-Form(?). $[\alpha]_{670,8}$: +40° (Wasser; c = etwa 0,5). — d) Inaktive nicht spaltbare Form. — $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]I$. Hellbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]ClO_3$. Hellbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]ClO_4$. Hellbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]NO_2$. Hellbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]NO_3$. Hellbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — d-Campher-β-sulfonat $[Co(NH_3)_2(C_{12}H_{18}O_2N_2)]C_{10}H_{15}O_4S + H_2O$. a) Gewöhnliche Form (Gemisch der inaktiven spaltbaren Formen). Hellbraune Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und feuchtem Alkohol. — b) Rechtsdrehende cis-trans-Form (?). $[\alpha]_{670,8}$: +36° (Wasser; c = etwa 1).

Komplexe Nickel(II)-salze (Morgan, Smith, *Soc.* **1926**, 920). $NiC_{12}H_{18}O_2N_2$. Bronzerote Blättchen oder rotschwarze Tafeln. F: 200° (Zers.). Siedet unter Luftausschluß bei hoher Temperatur ohne Zersetzung. — $NiC_{12}H_{18}O_2N_2 + 2NH_3$. Rote Prismen, die rasch Ammoniak verlieren. — $NiC_{12}H_{18}O_2N_2 + H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. Braunrote Nadeln. Verliert beim Aufbewahren Äthylendiamin. Unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser zersetzt. — Komplexe Palladium(II)-salze (M., S., *Soc.* **1926**, 921). $PdC_{12}H_{18}O_2N_2$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 228°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — $PdC_{12}H_{18}O_2N_2 + 2CHCl_3$. Blaßgelbe Tafeln, die beim Aufbewahren an der Luft nur langsam, beim Erhitzen auf 100° rasch Chloroform abgeben.

N.N′-Bis-chloracetyl-äthylendiamin $C_6H_{10}O_2N_2Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (E I 416). *B.* Zur Bildung aus Äthylendiamin, Chloracetylchlorid und Natronlauge vgl. Bergell, *H.* **123**, 284. — Tafeln (aus Alkohol). F: 171—172°.

N.N′-Bis-[α-brom-propionyl]-äthylendiamin $C_8H_{14}O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylendiamin, α-Brom-propionylbromid und Natronlauge (Bergell, *H.* **123**, 283). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203°. — Einw. von siedendem alkoholischem Ammoniak: B.

N.N'-Diisovaleryl-äthylendiamin $C_{12}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Hydrierung von α.β-Bis-isovaleramino-äthylen (S. 713) in Gegenwart von Palladiummohr in Alkohol (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **64**, 2748). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° Äthylendiamin.

N-Stearoyl-äthylendiamin, Stearinsäure-[β-oxy-äthylamid] $C_{20}H_{42}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Äthylendiaminhydrat auf 180—200°, neben anderen Produkten (Ges. f. Chem. Ind. Basel, D.R.P. 464142; *C.* **1925** I, 2409; *Frdl.* **16**, 2112). — Krystalle (aus Aceton). F: 103°. Löst sich in Wasser zu einer trüben, stark alkalischen Flüssigkeit.

N.N'-Dimethyl-N-stearoyl-äthylendiamin $C_{22}H_{46}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dimethyl-äthylendiamin mit Stearoylchlorid in Benzol (Ges. f. Chem. Ind. Basel, D.R.P. 464142; *C.* **1925** I, 2409; *Frdl.* **16**, 2112). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 71°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Oleoyl-äthylendiamin, Ölsäure-[β-amino-äthylamid] $C_{20}H_{40}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Ölsäure mit Äthylendiaminhydrat auf 180—200°, neben anderen Produkten (Ges. f. Chem. Ind. Basel, D.R.P. 464142; *C.* **1925** I, 2409; *Frdl.* **16**, 2112). — Flüssig. Die Lösung in Wasser reagiert stark alkalisch.

N.N-Diäthyl-N'-oleoyl-äthylendiamin $C_{24}H_{48}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Ölsäure mit N.N-Diäthyl-äthylendiamin auf 200—220° (Ges. f. Chem. Ind. Basel, D.R.P. 464142; *C.* **1925** I, 1129; *Frdl.* **16**, 2112; HARTMANN, KÄGI, *Z. ang. Ch.* **41**, 128). — Dickes Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (Ges. f. chem. Ind. Basel). — Bildet im freien Zustand und in Form von Salzen außerordentlich stark schäumende Lösungen von hohem Emulgierungsvermögen (H., K.). — Pharmakologisches: DOERR, *Z. ang. Ch.* **41**, 130. — Die 10%ige wäßrige Lösung ist unter der Bezeichnung Sapamin im Handel (H., K.). — Hydrochlorid, Sapamin CH. Die 20%ige wäßrige Lösung gesteht beim Versetzen mit konz. Natriumchlorid-Lösung zu einer dicken Gallerte; Verdicken der 5%igen wäßrigen Lösung mit Natriumchlorid-Lösung ergibt eine klare Flüssigkeit; diese trübt sich beim Rühren oder Ausgießen und erscheint bei wiederhergestellter Ruhe wieder vollkommen klar (H., K.). — Acetat, Sapamin A. Ölig; die 50%ige wäßrige Lösung bildet eine fettartige feste Masse, die 10%ige wäßrige Lösung ist dünnflüssiger als Wasser (H., K.). Löst sich in Kohlenwasserstoffen und Ölen (H., K.). — Lactat, Sapamin L (H., K.).

N-Carbäthoxy-äthylendiamin, [β-Amino-äthyl]-carbamidsäure-äthylester, [β-Amino-äthyl]-urethan $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man fügt zu einer konz. Lösung von Äthylendiamin 2 n-Salzsäure bis zur neutralen Reaktion und läßt allmählich Chlorameisensäureäthylester und 2n-Natronlauge zufließen (MOORE, BOYLE, THORN, *Soc.* **1929**, 43, 49). — Viscose Flüssigkeit. Kp_{20}: 135°. — Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck oder bei mehrtägigem Aufbewahren in Sodalösung entsteht Imidazolidon-(2) (Syst. Nr. 3557). Absorbiert an der Luft Kohlendioxyd unter Bildung einer Additionsverbindung $2C_5H_{12}O_2N_2 + CO_2$ (s. u.); diese Verbindung entsteht besser beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch die äther. Lösung. Einw. von Schwefelkohlenstoff in Äther: M., B., TH. — $2C_5H_{12}O_2N_2 + CO_2$. Krystalle. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 102—103°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei niedrigerer Temperatur. Löslich in Wasser und Alkohol.

[β-Amino-äthyl]-harnstoff $C_3H_9ON_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylendiamin mit Kaliumcyanat und Salzsäure auf dem Wasserbad (J. D. RIEDEL-DE HAËN, D.R.P. 476533; *C.* **1929** II, 1071; *Frdl.* **16**, 2906). — Hydrochlorid. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 139—140°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

N.N'-Dicarbäthoxy-äthylendiamin, Äthylen-bis-carbamidsäureäthylester, Äthylendiurethan $C_8H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 254). *B.* Beim Erwärmen von Äthylendiisocyanat mit absol. Alkohol (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 316). — Prismen (aus Alkohol). F: 113°.

N.N'-Bis-aminoformyl-äthylendiamin, Äthylendiharnstoff $C_4H_{10}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 254). *B.* Aus Äthylendiamin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1797). — Krystalle (aus Wasser). F: 193—194°. Zersetzt sich bei 200°.

N.N'-Diguanyl-äthylendiamin, Äthylendiguanidin $C_4H_{12}N_6 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* In Form von Salzen beim Auf-

bewahren von S-Methyl-isothioharnstoff-salzen mit Äthylendiaminhydrat in Wasser oder Alkohol (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **155**, 310; **158**, 100). — Wirkung des Sulfats auf den Zuckerstoffwechsel: KUMAGAI, KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 26; *C.* **1928** I, 2843. — $C_4H_{12}N_6 + 2HI$. Krystalle. F: 218—220°. Löslich in Alkohol (SCH., K., *H.* **155**, 310). — $C_4H_{12}N_6 + 2HNO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 252° (SCH., K., *H.* **155**, 311). — $C_4H_{12}N_6 + H_2SO_4 + 2(?)H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 289—290° (SCH., K., *H.* **158**, 100). — $C_4H_{12}N_6 + 2HAuCl_4$. Blättchen oder Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei etwa 258° (SCH., K., *H.* **155**, 311; **158**, 101). — $C_4H_{12}N_6 + H_2PtCl_6$. Dunkelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 255—258° (SCH., K., *H.* **155**, 311; **158**, 101). — Dipikrat $C_4H_{12}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 284—285° (SCH., K., *H.* **155**, 311). — Dipikrolonat $C_4H_{12}N_6 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 284° (SCH., K., *H.* **155**, 312).

1.1'-Äthylen-di-biguanid $C_6H_{16}N_{10}$ = HN:C(NH₂)·NH·C(:NH)·NH·CH₂·CH₂·NH·C(:NH)·NH·C(NH₂):NH bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus S-Äthyl-N-guanyl-isothioharnstoff-hydrobromid (S. 132) und Äthylendiamin in Wasser (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1404). — Wirkung des Sulfats auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 299; *C.* **1929** II, 1938. — $C_6H_{16}N_{10} + H_2SO_4$. Zersetzt sich bei 300° (SL., TSCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aceton.

Äthylen-carbamidsäureäthylester-thiocarbamidsäure-O-äthylester, N-Carbäthoxy-N'-thiocarbäthoxy-äthylendiamin, Monothio-äthylendiurethan $C_8H_{16}O_3N_2S$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylxanthogenameisensäureäthylester und Äthylendiamin in Alkohol bei 0° oder (neben anderen Produkten) ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur (GUHA, DUTTA, *J. indian chem. Soc.* **6**, 78; *C.* **1929** I, 2780). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure das Hydrochlorid des N.N'-Äthylen-thioharnstoffs (Syst. Nr. 3557); Äthylenthioharnstoff entsteht auch bei der Einw. von 20%iger Kalilauge.

N.N'-Bis-allylaminothioformyl-äthylendiamin, Äthylen-bis-[ω-allyl-thioharnstoff] $C_{10}H_{18}N_4S_2$ = [—CH₂·NH·CS·NH·CH₂·CH:CH₂]₂ (H 254). Zur Bildung nach LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* **228** [1885], 234 vgl. FROMM, KAPELLER-ADLER, *A.* **467**, 251, 261. — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 102°. — Gibt mit Brom in Chloroform das Hydrobromid des N.N'-Bis-[5-brommethyl-4.5-dihydro-thiazolyl-(2)]-äthylendiamins.

N-Methyl-N.N'-diguanyl-äthylendiamin, N-Methyl-N-[β-guanidino-äthyl]-guanidin $C_5H_{14}N_6$ = HN:C(NH₂)·NH·CH₂·CH₂·N(CH₃)·C(NH₂):NH bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **155**, 308; SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 120. — *B.* Das Dihydrobromid entsteht beim Behandeln von N-Methyl-äthylendiamin mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid (SCHO., PR., *H.* **153**, 69). — Dihydrochlorid. Plättchen (SCHO., PR.). Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{14}N_6 + 2HAuCl_4$. Gelbrote Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 240—241° (korr.). (SCHO., PR.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Dipikrat $C_5H_{14}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 241° (korr.) (SCHO., PR.). — Dipikrolonat $C_5H_{14}N_6 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 283—284° (korr.) (SCHO., PR.).

Äthylendiisocyanat $C_4H_4O_2N_2$ = OC:N·CH₂·CH₂·N:CO. *B.* Beim Erwärmen von Bernsteinsäurediazid in alkoholfreiem Chloroform (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 300, 316). — Stark lichtbrechende, die Augen reizende Flüssigkeit. Kp_{50}: 105°; Kp_{25}: 75°. — Unbeständig. Liefert beim Erwärmen mit Wasser bis zum Aufhören der Gasentwicklung viel N.N'-Äthylen-harnstoff und geringe Mengen einer Verbindung $C_5H_8O_2N_3$ (Prismen, die bei 300° noch nicht schmelzen); beim Aufbewahren in feuchter Luft entsteht nur wenig N.N'-Äthylen-harmstoff neben großen Mengen der Verbindung $C_5H_8O_2N_3$.

N.N'-Äthylen-bis-[β-imino-buttersäure-äthylester] bzw. **N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-crotonsäure-äthylester]** $C_{14}H_{24}O_4N_2$ = [—CH₂·N:C(CH₃)·CH₂·CO₂·C₂H₅]₂ bzw. [—CH₂·NH·C(CH₃):CH·CO₂·C₂H₅]₂ (H 255). Liefert mit Chloracetylchlorid und Pyridin in absol. Äther N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-α-chloracetyl-crotonsäure-äthylester] (BENARY, *B.* **60**, 1830).

N.N'-Äthylen-bis-[β-imino-butyronitril] bzw. **N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-crotonsäure-nitril]** $C_{10}H_{14}N_4$ = [—CH₂·N:C(CH₃)·CH₂·CN]₂ bzw. [—CH₂·NH·C(CH₃):CH·CN]₂, **„N.N'-Äthylen-bis-diacetonitril"**. *B.* Aus Diacetonitril und Äthylendiamin in Essigsäure (BENARY, *B.* **60**, 1832). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°. Unlöslich in Wasser und Äther. — Liefert mit Acetylchlorid und Pyridin N.N'-Äthylen-bis-[α-acetyl-diacetonitril].

N.N'-Äthylen-bis-[β-imino-α-acetyl-butyronitril] bzw. **N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-α-acetyl-crotonsäure-nitril]** $C_{14}H_{18}O_2N_4$ = [—CH₂·N:C(CH₃)·CH(CN)·CO·CH₃]₂ bzw. [—CH₂·NH·C(CH₃):C(CN)·CO·CH₃]₂, **„N.N'-Äthylen-bis-[α-acetyl-diacetonitril]"**. *B.* Aus N.N'-Äthylen-bis-diacetonitril mit Acetylchlorid in Pyridin unter Eiskühlung (BENARY, *B.* **60**, 1832). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230°. Unlöslich in Äther. — Liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-cyan-pyrazol.

N.N'-Äthylen-bis-[β-imino-α-chloracetyl-buttersäure-äthylester] bzw. N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-α-chloracetyl-crotonsäure-äthylester $C_{18}H_{26}O_6N_2Cl_2$ = $[-CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ bzw. $[-CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-crotonsäure-äthylester] mit Chloracetylchlorid in Pyridin und Äther (BENARY, *B.* **60**, 1830). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. — Liefert beim Erhitzen auf 140—150° N.N'-Äthylen-bis-[α-(α-imino-äthyl)-tetronsäure] $\left[\begin{array}{l}OC—CH—C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot O\cdot CO \quad N\cdot CH_2-\end{array}\right]_2$ (Syst. Nr. 2490). Gibt beim Erwärmen mit Ammoniak in absol. Alkohol auf 35—40° 1.1'-Äthylen-bis-[4-oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester]. Beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol entsteht 4-Oxy-2-methyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 2614).

N.N'-Äthylen-bis-[β-imino-α-chloracetyl-butyronitril] bzw. N.N'-Äthylen-bis-[β-amino-α-chloracetyl-crotonsäure-nitril] $C_{14}H_{16}O_2N_4Cl_2$ = $[-CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CH_2Cl]_2$ bzw. $[-CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO\cdot CH_2Cl]_2$, „**N.N'-Äthylen-bis-[α-chloracetyl-diacetonitril]**". *B.* Aus N.N'-Äthylen-bis-diacetonitril und Chloracetylchlorid in Pyridin bei Eiskühlung (BENARY, *B.* **60**, 1832). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Aufbewahren mit alkoh. Ammoniak unbeständiges, nicht näher beschriebenes 1.1'-Äthylen-bis-[4-oxy-2-methyl-3-cyan-pyrrol] (isoliert als Formaldehyd-Kondensationsprodukt).

Bis-[β-amino-äthyl]-amin, β.β'-Diamino-diäthylamin, Diäthylentriamin $C_4H_{13}N_3$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 255). *B.* Beim Erhitzen von Äthylenchlorid mit wäßr. Ammoniak auf 115—120°, neben anderen Produkten (FARGHER, *Soc.* **117**, 1353). — Kp_{20}: 109°. Löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. — Gibt in alkoh. Lösung mit Kohlendioxyd ein unlösliches Carbonat. Reduziert Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen. Beim Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid, Kaliumquecksilber(II)-jodid und Phosphorwolframsäure entstehen im Überschuß der Base lösliche Niederschläge. — Trihydrochlorid $C_4H_{13}N_3 + 3HCl$. Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). F: 233° (korr.). Sintert bei 225°. — Oxalat $2C_4H_{13}N_3 + 3C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt nach dem Trocknen bei 110° unter Zersetzung bei 183° (korr.). Leicht löslich in Wasser. — Citrat $C_4H_{13}N_3 + C_6H_8O_7 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt nach dem Trocknen bei 110° unter Zersetzung bei 206°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Tripikrat $C_4H_{13}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. F: 212° (korr.; Zers.).

Triacetylderivat $C_{10}H_{19}O_3N_3$ = $(CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus 70%igem Alkohol), die sich in Berührung mit dem Lösungsmittel in Prismen verwandeln. F: 220° (korr.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 1354). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Petroläther.

N.N'-Bis-[β-amino-äthyl]-äthylendiamin, Triäthylentetramin $C_6H_{18}N_4$ = $[-CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2]_2$ (H 255). *B.* Beim Erhitzen von Äthylenchlorid mit wäßr. Ammoniak auf 115—120°, neben anderen Produkten (FARGHER, *Soc.* **117**, 1353). — Kp_{20}: 157°. Löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. — Gibt in alkoh. Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd ein unlösliches Carbonat. Reduziert Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen. Mit Quecksilber(II)-chlorid, Kaliumquecksilber(II)-jodid und Phosphorwolframsäure entstehen Niederschläge. — Tetrahydrochlorid $C_6H_{18}N_4 + 4HCl$. Nadeln (aus 70%igem, überschüssige Salzsäure enthaltendem Alkohol). — Saures Oxalat $C_6H_{18}N_4 + 4C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 243° (korr.). Schwer löslich in Wasser. — Tetrapikrat $C_6H_{18}N_4 + 4C_6H_3O_7N_3$. F: 240° (korr.; Zers.).

Tris-[β-amino-äthyl]-amin, β.β'.β''-Triamino-triäthylamin $C_6H_{18}N_4$ = $(H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$ (H 256). *B.* Zur Bildung nach RISTENPART (*B.* **29** [1896], 2531) vgl. MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 447; *C.* **1926** I, 2450; JAEGER, KOETS, *Pr. Akad. Amsterdam* **29** [1926], 62; *Z. anorg. Ch.* **170**, 351. — Kp_{18-15}: 114° (J., K.). — Veränderungen des Trihydrochlorids beim Erhitzen: M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 450. — Physiologische Wirkung des Trihydrochlorids: M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 449. — $C_6H_{18}N_4 + 3HCl$. Hexagonal-bipyramidal (J., K.). — $C_6H_{18}N_4 + 4HCl + H_2O$. Hexagonale Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 167—169° (Zers.) (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 448). D^{18}_4 der Krystalle: 1,389 (M., P.). Bei mehrtägigem Aufbewahren an der Luft entsteht das Trihydrochlorid, ebenso beim Erhitzen auf 100° im Vakuum (M., P.).

$C_6H_{18}N_4 + 2HI + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300° (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 449). — $C_6H_{18}N_4 + 3HCl + 3AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. Beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure wird die Farbe rasch dunkler; verändert sich bei Behandlung mit heißem Wasser und scheidet bei $^1/_2$-stdg. Kochen der wäßr. Lösung metallisches Gold ab (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 450). — $C_6H_{18}N_4 + 4HCl + 2AuCl_3$. Blaßgelbe Krystalle. F: 187—189° (Zers.) (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 451). — $C_6H_{18}N_4 + 3HCl + 5HgCl_2$. Nadeln. F: 202—204° (Zers.) (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 452).

Dirhodanato-[$\beta.\beta'.\beta''$-triamino-triäthylamin]-kobalt(III)-salze $[Co(C_6H_{18}N_4)(SCN)_2]X$ (MANN, Soc. **1929**, 410). — $[Co(C_6H_{18}N_4)(SCN)_2]Cl$. Tiefrote Krystalle (aus Wasser). F: 225—226° (Zers.). — $[Co(C_6H_{18}N_4)(SCN)_2]NO_3 + H_2O$. Tiefrote Prismen (aus Wasser). F: 226° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — $[Co(C_6H_{18}N_4)(SCN)_2]PtCl_6$. Ziegelrotes Pulver. F: 203—204° (Zers.). Unlöslich in heißem Wasser. — $[Co(C_6H_{18}N_4)(SCN)_2]SCN + H_2O$. Tiefrote Nadeln (aus Wasser). F: 208—210° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

Bis-[$\beta.\beta'.\beta''$-triamino-triäthylamin]-hexaäthylendiamin-trikobalt(III)-salze $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2]X_9$ (JAEGER, KOETS, *Pr. Akad. Amsterdam* **29** [1926], 64; *Z. anorg. Ch.* **170**, 353). — $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2]Cl_9 + 6H_2O$. Braungelb. — $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2]I_9$. Orangefarbene Krystalle. Rhombischbisphenoidisch. — Chlorat. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2](ClO_4)_9 + 6H_2O$. Rhombisch bipyramidal. — $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2]_2(SO_4)_9 + 8H_2O$. Braunrote Krystalle. Rhombisch bipyramidal. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: J., K. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: J., K. — $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2]_2Cl_{12}(SO_4)_3 + 10H_2O$. Braune Krystalle. Ditrigonal skalenoedrisch. — $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2]_2(S_2O_6)_9 + 18H_2O$. Gelbbraune Krystalle. Triklin pinakoidal. — $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2](NO_3)_9 + 4H_2O$. Rotbraune Krystalle. Monoklin prismatisch. — Rhodanid. Braunrote Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — d-Tartrat-jodid $[Co_3en_6(C_6H_{18}N_4)_2]I_3(C_4H_4O_6)_3 + 3H_2O$. Braunrote Krystalle. Monoklin sphenoidisch.

[$\beta.\beta'.\beta''$-Triamino-triäthylamin]-nickel(II)-salze $[Ni(C_6H_{18}N_4)]X_2$. — $[Ni(C_6H_{18}N_4)]SO_4$. Zur Konstitution vgl. REIHLEN, *A.* **448**, 314. Blaßblaues Pulver. Schmilzt nicht bis 300° (MANN, POPE, *Soc.* **1926**, 485). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: M., P., *Soc.* **1926**, 485. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: M., P., *Soc.* **1926**, 485. — $[Ni(C_6H_{18}N_4)]SO_4 + 2H_2O$. Rötlichblaues Pulver (M., P., *Soc.* **1926**, 485). — $[Ni(C_6H_{18}N_4)]SO_4 + 7H_2O$. Tiefblaue Krystalle (aus Wasser) (M., P., *Soc.* **1926**, 485). — $[Ni(C_6H_{18}N_4)](SCN)_2$. Zur Konstitution vgl. M., P., *Chem. and Ind.* **1925**, 834; *C.* **1925** II, 2041. Tiefblaue Prismen (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (M., P., *Soc.* **1926**, 484). Schwärzt sich bei 260°, schmilzt bei 285° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Ist sehr empfindlich gegen Säuren (M., P., *Soc.* **1926**, 484). — $[Ni(C_6H_{18}N_4)]PtCl_4(SCN)_2$. Bräunliches Pulver. Sintert bei 211—213°, schmilzt nicht bis 280° (M., P., *Soc.* **1926**, 484). Unlöslich in Wasser. — Tris-[$\beta.\beta'.\beta''$-triamino-triäthylamin]-dinickel(II)-salze $[Ni_2(C_6H_{18}N_4)_3]X_4$. — $[Ni_2(C_6H_{18}N_4)_3]Br_4$. Rötlichblaues Pulver. Schmilzt nicht bis 290° (M., P., *Soc.* **1926**, 486). — $[Ni_2(C_6H_{18}N_4)_3]I_4$. Zur Konstitution vgl. M., P., *Chem. and Ind.* **1925**, 834; *C.* **1925** II, 2041; REIHLEN, *A.* **448**, 315. Hellviolettes Pulver. F: 307—309° (Zers.) (M., P., *Soc.* **1926**, 486). — $[Ni_2(C_6H_{18}N_4)_3]I_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (M., P., *Soc.* **1926**, 486). — $[Ni_2(C_6H_{18}N_4)_3]I_4 + 3{,}5H_2O$. Tiefviolette Krystalle (aus Wasser) (M., P., *Soc.* **1926**, 486).

$C_6H_{18}N_4 + 4HCl + 2RuCl_3 + 2H_2O$. Bronzefarbene Krystalle, die sich beim Erhitzen langsam schwärzen und bis 280° nicht schmelzen (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 453; *C.* **1926** I, 2450). — $2C_6H_{18}N_4 + 6HCl + 3RhCl_3 + 6H_2O$. Rote Krystalle, die wasserfrei bei 257° sintern, bei 260° zu einer blaßgelben Masse aufschwellen und bei 280° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 452; *C.* **1926** I, 2450). — $C_6H_{18}N_4 + 4HCl + 2RhCl_3$. Gelblichgraues amorphes Pulver. Schmilzt nicht bis 300° (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 452; *C.* **1926** I, 2450). — $[Pd(C_6H_{18}N_4)]I_2$. Gelbliches Pulver. F: 224—226° (Zers.) (M., P., *Soc.* **1926**, 488). — $[Pd(C_6H_{18}N_4)]PdCl_4 + H_2O(?)$. Schokoladefarbene Nadeln, die sich beim Umkrystallisieren aus Wasser zersetzen (M., P., *Soc.* **1926**, 489).

Komplexe Platin(II)-salze. $2C_6H_{18}N_4 + 6HCl + 3PtCl_2 + 3H_2O$. Dunkelrote Blättchen (aus Wasser) (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 454; *C.* **1926** I, 2450). — $[Pt(C_6H_{18}N_4)]I_2$. Zur Konstitution vgl. M., P., *Chem. and Ind.* **1925**, 834; *C.* **1925** II, 2041; REIHLEN, *A.* **448**, 313. Gelblich. F: 267—269° (Zers.) (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 457; *C.* **1926** I, 2450). — $[Pt(C_6H_{18}N_4)]I_2 + 2H_2O$. Farbloses Pulver, das sich bei ca. 120° aufbläht und bei 267—269° unter Zersetzung schmilzt (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 457; *C.* **1926** I, 2450). — $[Pt(C_6H_{18}N_4)]PtCl_4$. Blaßrotes amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 265—275° (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 457; *C.* **1926** I, 2450). Unlöslich in Wasser. — Komplexe Platin(IV)-salze. $2C_6H_{18}N_4 + 3H_2PtCl_6$. Über die Beziehungen zum Präparat von RISTENPART (H 256) vgl. M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 454; *C.* **1926** I, 2450. F: 231—232° (Zers.) (M., P.). — $2C_6H_{18}N_4 + 3H_2PtCl_6 + 10H_2O$. Orangefarbene Nadeln, schwer löslich in Wasser (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 454; *C.* **1926** I, 2450). — $2C_6H_{18}N_4 + 4H_2PtCl_6$. Sehr hygroskopisch. F: 271—273° (Zers.) (M., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 454; *C.* **1926** I, 2450). — $C_6H_{18}N_4 + 4H_2PtCl_6 + 10H_2O$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser), die das Krystallwasser bei 80° im Vakuum verlieren (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 454; *C.* **1926** I, 2450; *Soc.* **1926**, 484). — $[Pt(C_6H_{18}N_4)Cl_2]Cl_2$. Zur Konstitution vgl. M., P., *Chem. and Ind.* **1925**, 834; *C.* **1925** II, 2041. Gelbliche bis orangefarbene Krystalle (aus Wasser). F: 263—266° (Zers.) (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 455; *C.* **1926** I, 2450). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in

siedendem Alkohol und Aceton. — $[Pt(C_6H_{18}N_4)Cl_2]I_2$. Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). Schwärzt sich bei 225° und zersetzt sich bei 233—237° (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 456; *C.* **1926** I, 2450). — $[Pt(C_6H_{18}N_4)Cl_2]PtCl_6 + 2H_2O$. Orangebraune krystalline Schuppen. Schwärzt sich bei 275°; F: 287—288° (Zers.) (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 456; *C.* **1926** I, 2450). — $[Pt(C_6H_{18}N_4)Cl_2]Pt(CN)_4$. Krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, die sich bei 225° schwärzen, oder in gelben Krystallen (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 456; *C.* **1926** I, 2450). — Weitere komplexe Platin(IV)-salze s. o. unter Kobalt- und Nickelkomplexsalzen.

Tris-[β-ureido-äthyl]-amin, β.β'.β''-Triureido-triäthylamin $C_9H_{21}O_3N_7 = (H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$. *B.* Durch Erwärmen der wäßr. Lösung von Tris-[β-amino-äthyl]-amin-trihydrochlorid mit Silbercyanat auf dem Wasserbad (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **109**, 449; *C.* **1926** I, 2450). — Krystalline Masse (aus Alkohol). Sintert bei 140°; F: 167° bis 168° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und warmer Essigsäure, ziemlich schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Benzol, Äther und Aceton. — Wird bei mehrtägigem Aufbewahren am Licht braun.

Äthylendiamin-N-sulfonsäure, [β-Amino-äthyl]-sulfamidsäure $C_2H_8O_3N_2S = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_3H$ (E I 416). *B.* Zur Bildung nach TRAUBE, BREHMER (*B.* **52** [1919], 1287) vgl. TRAUBE, D.R.P. 317668; *C.* **1920** II, 491; *Frdl.* **13**, 199.

Äthylendiamin-N.N'-disulfonsäure $C_2H_8O_6N_2S_2 = HO_3S\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des Kaliumsalzes der Äthylendiamin-N.N.N'.N'-tetrasulfonsäure mit Wasser und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure bis zur völligen Lösung (TRAUBE, WOLFF, *B.* **53**, 1500). — Blättchen (aus Wasser). Die wäßr. Lösung bleibt beim Versetzen mit Bariumchlorid in der Kälte klar; beim Kochen erfolgt allmählich Abscheidung von Bariumsulfat.

Äthylendiamin-N.N.N'.N'-tetrasulfonsäure $C_2H_8O_{12}N_2S_4 = (HO_3S)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich beim Kochen von Äthylenbromid mit dem Trikaliumsalz der Iminodisulfonsäure $KN(SO_3K)_2$ in Wasser oder in wäßr. Kalilauge (TRAUBE, WOLFF, *B.* **53**, 1498; BAYER & Co., D.R.P. 330801; *C.* **1921** II, 600; *Frdl.* **13**, 200). — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Wasser und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure bis zur völligen Lösung das Kaliumsalz der Äthylendiamin-N.N'-disulfonsäure; bei längerem Kochen entsteht Äthylendiaminsulfat (T., W., *B.* **53**, 1500). — $K_4C_2H_4O_{12}N_2S_4$. Nadeln (aus schwach alkal. Wasser). 100 cm³ Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,2372 g (T., W.). — $K_2BaC_2H_4O_{12}N_2S_4$. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (T., W.).

N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure, Nitroso-[β-amino-äthyl]-sulfamidsäure $C_2H_7O_4N_3S = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Versetzen der wäßr. Lösung von Äthylendiamin-N-sulfonsäure und Natriumnitrit mit 1 n-Schwefelsäure (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1503). — Krystalle (aus Wasser). — Ist in trockenem Zustand stark explosiv. Liefert beim Kochen mit Wasser β-Oxy-äthylamin, mit Methanol Methyl-[β-amino-äthyl]-äther; reagiert analog mit Alkohol und Propylalkohol. Gibt mit konz. Salzsäure β-Chlor-äthylaminsulfat; reagiert analog mit Bromwasserstoffsäure und Flußsäure. Bei der Einwirkung von Phenol entsteht [β-Amino-äthyl]-schwefelsäure. [BEHRLE]

3. Diamine $C_3H_{10}N_2$.

1. ***1.2-Diamino-propane, Propylendiamine*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Vorbemerkung. In diesem Artikel wird statt $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$ die Abkürzung „pn" gebraucht. — Literatur über komplexe Kobaltsalze der Propylendiamine: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 80, 82, 89, 90, 223, 243, 257, 284, 303, 306.

a) ***Rechtsdrehendes Propylendiamin, d-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 257; E I 417). — Tri-d-propylendiaminkobalt(III)-bromid $[Co\,pn_3]Br_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Chloropentaminkobalt(III)-chlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, trans-Dichlorotetrapyridinkobalt(III)-chlorid $[CoPy_4Cl_2]Cl$ oder trans-Dichloro-di-d-propylendiaminkobalt(III)-chlorid $[Co(d\text{-}pn)_2Cl_2]Cl$ mit 10%iger wäßriger d-Propylendiamin-Lösung auf dem Wasserbad und Versetzen der entstandenen Lösung mit Natriumbromid (SMIRNOFF, *Helv.* **8**, 194). Orangefarbene Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). $[\alpha]_D$: +40° (Wasser; c = 0,5); Rotationsdispersion: SM.; vgl. LIFSCHITZ, *Ph. Ch.* **105**, 30. Leicht löslich in Wasser.

Tri-d-propylendiaminplatin(IV)-salze: $[Pt\,pn_3]Cl_4 + H_2O$. *B.* Durch portionsweise Zugabe von 70%iger wäßriger d-Propylendiamin-Lösung zu einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in Alkohol unter Eiskühlung und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (SMIRNOFF, *Helv.* **3**, 187). Bei der Spaltung von racem. $[Pt\,pn_3]Cl_4 + H_2O$ mit Silbertartrat (SM., *Helv.* **3**, 192). Krystallpulver (aus verd. Alkohol + Äther). $[\alpha]_D$: —178,6° (Wasser; c = 0,5). Rotationsdispersion: SM. Sehr leicht löslich in Wasser. — $[Pt\,pn_3]Br_4$.

Schwach cremefarbenes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —139° (Wasser; c = 0,5) (SM.). Rotationsdispersion: SM. — $[Pt\,pn_3]I_4$. Orangegelbe Krystalle. $[\alpha]_D$: —144° (Wasser; c = 0,5) (SM.). Rotationsdispersion: SM. Leichter löslich als das racemische Jodid. — d-Tartrat. $[Pt\,pn_3](d\text{-}C_4H_4O_6)_2 + H_2O$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser (SM.).

b) ***Linksdrehendes Propylendiamin, l-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 257; E I 417). — Tri-l-propylendiaminkobalt(III)-bromid $[Co\,pn_3]Br_3 + 2H_2O$. *B.* Analog dem entsprechenden d-Propylendiaminsalz (SMIRNOFF, *Helv.* **3**, 194). Orangefarbene Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). $[\alpha]_D$: —40° (Wasser; c = 0,5). Rotationsdispersion: SM. Leicht löslich in Wasser. Rotationsdispersion und Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. wiss. Phot.* **19**, 208; *C.* **1920** I, 792; vgl. L., *Ph. Ch.* **105**, 30. — Trinitro-l-propylendiaminammin-kobalt(III) $[Co\,pn\,NH_3(NO_2)_3]$. Rotationsdispersion und Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. wiss. Phot.* **19**, 208; *C.* **1920** I, 792. — Tripropylendiaminplatin(IV)-salze: $[Pt\,pn_3]Cl_4 + H_2O$. *B.* Analog dem entsprechenden d-Propylendiaminsalz (SMIRNOFF, *Helv.* **3**, 190). Krystallpulver (aus verd. Alkohol + Äther). $[\alpha]_D$: +180° (Wasser; c = 0,5) (SM.). Rotationsdispersion: SM. Sehr leicht löslich in Wasser. — $[Pt\,pn_3]Br_4$. Schwach cremefarbenes Krystallpulver. $[\alpha]_D$: +140° (Wasser; c = 0,5) (SM.). Rotationsdispersion: SM. — $[Pt\,pn_3]I_4$. Orangegelbe Krystalle. $[\alpha]_D$: +112° (Wasser; c = 0,5) (SM.). Rotationsdispersion: SM. — l-Tartrat $[Pt\,pn_3](l\text{-}C_4H_4O_6)_2 + H_2O$. Gleicht dem d-Tartrat der d-Base (s. o.) (SM.). Liefert mit konz. Bromwasserstoffsäure $[Pt\,pn_3]Br_4$ ($[\alpha]_D$: +140°) (SM.).

c) ***Inaktives Propylendiamin, dl-Propylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 257; E I 418). Erstarrt beim Abkühlen in flüssiger Luft glasig (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266). Kp_{760}: 117,35 ± 0,15° (T., M.). — Fällungsreaktionen mit verschiedenen Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, 2. Heft, 175; *C.* **1926** II, 470.

$3C_3H_{10}N_2 + 4HCl + AuCl_3$. Rotgoldene Nadeln (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, *Z. anorg. Ch.* **129**, 91). Löslich in Salzsäure, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $2C_3H_{10}N_2 + 4HBr + AuBr_3$. Dunkelrote Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (GU.). Löslich in wäßr. Bromwasserstoffsäure, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen. — $C_3H_{10}N_2 + H_2SnCl_6$. Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GU., KUNZE, GÜHRING, *Z. anorg. Ch.* **128**, 176); schwach graubraune Prismen; färbt sich bei 260—270° dunkel (DRUCE, *Chem. N.* **124**, 311; *C.* **1922** III, 612). Rhombisch (ROSICKY, *Chem. N.* **124**, 312). — Propylendiamin-vanadyl-malonate: $C_3H_{10}N_2 + H_2[VO(C_3H_2O_4)_2] + H_2O$. Blaßviolette Nadeln. Löslich in Wasser (SCHRAMM, *Z. anorg. Ch.* **161**, 251). — $C_3H_{10}N_2 + H_2[VO(C_3H_2O_4)_2] + 0,5H_2O$. Blaßblau (SCH.).

Tripropylendiaminkobalt(III)-bromid $[Co\,pn_3]Br_3$. Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. wiss. Phot.* **19**, 203; *C.* **1920** I, 792. — Ammoniumdisulfitodipropylendiaminkobaltiat $NH_4[Co\,pn_2(SO_3)_2]$. *B.* Beim Erwärmen von trans-$NH_4[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]$ mit Propylendiamin in Wasser auf 30° (RIESENFELD, *Z. anorg. Ch.* **132**, 112; *Medd. Vet.-Akad. Nobelinst.* **6** [1923], Nr. 6, S. 16). Krystalle. — Oxalatodipropylendiaminkobalt(III)-chlorid $[Co\,pn_2(C_2O_4)]Cl + 3H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Dichlordipropylendiaminkobalt(III)-chlorid mit Oxalsäure in Wasser (SCHRAMM, *Z. anorg. Ch.* **180**, 173, 176). Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich.

$2C_3H_{10}N_2 + 4HCl + RuCl_3$. Purpurrote Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Alkohol (GUTBIER, *B.* **56**, 1010). Wird durch Wasser zersetzt. Löst sich unzersetzt in wäßriger oder alkoholischer Salzsäure; beim Einleiten von Chlor in die so erhaltene Lösung entsteht das schwerlösliche Hexachlorosalz $[Ru\,pn\,Cl_4] + 2HCl$. — $2C_3H_{10}N_2 + 4HCl + 2RuCl_3$. Dunkelrote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich (GU., *Z. anorg. Ch.* **129**, 86). — $2C_3H_{10}N_2 + 4HBr + 2RuBr_3$. Schwarze Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (GU., *Z. anorg. Ch.* **129**, 87). — $2C_3H_{10}N_2 + 4HBr + RuBr_3$. Schwarze Nadeln (GU., *B.* **56**, 1011). — $3C_3H_{10}N_2 + 6HCl + 2RhCl_3$. Hellrote Nädelchen (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GU., *Z. anorg. Ch.* **129**, 78). — $[Pt\,pn_2]I_2$. Verhalten gegen verd. Säuren: SCHLEICHER, SCHMITZ, *Z. anorg. Ch.* **142**, 371. — Tripropylendiaminplatin(IV)-salze: $[Pt\,pn_3]Cl_4 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (SMIRNOFF, *Helv.* **3**, 186). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther. Läßt sich mit Hilfe von Silber-d- und l-tartrat in die opt.-akt. Komponenten spalten. — $[Pt\,pn_3]Br_4$. Gelbliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (SM.). — $[Pt\,pn_3]I_4$. Orangegelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (SM.). Zersetzt sich beim Aufbewahren auch im Dunkeln unter Schwarzfärbung. Die verd. Lösungen sind farblos, die stark konzentrierten gelb. — $[Pt\,pn_3](SO_4)_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (SM.). — $[Pt\,pn_3](NO_3)_4$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (SM.).

Dipikrat $C_3H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 237°, unter Dunkelfärbung (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **54**, 2750).

1.2-Bis-isovaleramino-propan, N.N'-Diisovaleryl-propylendiamin $C_{13}H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von 4(oder 5)-Methyl-imidazol mit Isovalerylchlorid und Kalilauge unter Kühlung und Hydrierung des entstandenen 1.2-Bis-isovaleramino-propens-(1) in Alkohol bei Gegenwart von Palladiummohr (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **54**, 2750). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser, Äther und Chloroform.

2 (oder 1) - Amino - 1 (oder 2) - guanidino - propan, N - Guanyl - propylendiamin $C_4H_{12}N_4 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ oder $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Neben N.N'-Diguanyl-propylendiamin beim Aufbewahren von S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid bzw. -sulfat mit Propylendiamin-hydrat in Alkohol bzw. Wasser (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 103, 104). — Pikrolonat $C_4H_{12}N_4 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Sintert bei 270° und zersetzt sich bei 274°.

1.2-Diguanidino-propan, N.N'-Diguanyl-propylendiamin, Propylendiguanidin $C_5H_{14}N_6 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Neben N-Guanyl-propylendiamin beim Aufbwahren von S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid bzw. -sulfat mit Propylendiamin-hydrat in Alkohol bzw. Wasser (SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* **158**, 103). — $C_5H_{14}N_6 + 2HAuCl_4$. Blättchen. F: 214—215° (Zers.). Löslich in Wasser. — $C_5H_{14}N_6 + H_2PtCl_6 + H_2O$. Rotgelbe Prismen. F: 244—245° (Zers.). — Dipikrat $C_5H_{14}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 239—240°. — Dipikrolonat $C_5H_{14}N_6 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 293°.

3-Chlor-1.2-diamino-propan, γ-Chlor-propylendiamin $C_3H_9N_2Cl = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot NH_2$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht aus 3-Chlor-1.2-diphthalimido-propan beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 170—180° (PHILIPPI, SEKA, *A.* **433**, 94). Das Dihydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Benzil in wäßrig-alkoholischer Kalilauge 2-Chlormethyl-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-pyrazin. — $C_3H_9N_2Cl + 2HCl$. Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). F: 218—219° (Zers.). — $C_3H_9N_2Cl + H_2PtCl_6$. Verkohlt oberhalb 250°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther.

3-Chlor-1.2-bis-diäthylamino-propan, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-γ-chlor-propylendiamin $C_{11}H_{25}N_2Cl = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_2Cl)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β.γ-Bis-Diäthylamino-propylalkohol und Thionylchlorid (I. G. Farbenind., D. R. P. 446606; *C.* **1927** II, 1084; *Frdl.* **15**, 1502). — Farblose Flüssigkeit.

2. ***1.3-Diamino-propan, Trimethylendiamin*** $C_3H_{10}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 261; E I 419). *B.* Aus N.N'-Trimethylen-di-phthalimid beim Behandeln mit Kalilauge (PUTOCHIN, *B.* **59**, 627; *C.* **1928** I, 318) oder beim Erwärmen mit einer alkoh. Suspension von Hydrazinhydrat und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit warmer Salzsäure (ING, MANSKE, *Soc.* **1926**, 2351). Neben 1-[γ-Amino-propyl]-Δ^2-pyrrolin bei 3-tägigem Einleiten von Luft in eine Lösung von Sperminphosphat (S. 706) in 1n-Natronlauge bei Gegenwart von Kupferpulver (WREDE, *H.* **153**, 306; W., FANSELOW, STRACK, *H.* **161**, 67). — E: —23,5° (TIMMERMANS, MATTAAR, *Bl. Soc. chim. Belg.* **30**, 218; *C.* **1921** III, 1266). — Physiologische Wirkung: P. TRENDELENBURG in A. HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 530. — Mikrochemischer Nachweis als Dibenzoylderivat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 191.

Literatur über komplexe Kobalt(III)-salze des Trimethylendiamins s. in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 222, 245, 285. — $C_3H_{10}N_2 + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Krystalle. Färbt sich bei 230° schwarz; F: 240° (Zers.) (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* **161**, 70; vgl. W., *H.* **153**, 312). Schwer löslich in Wasser. — Pikrolonat $C_3H_{10}N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. F: 265—270° (W., *H.* **153**, 312; W., F., ST.).

1.3-Bis-dimethylamino-propan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-trimethylendiamin $C_7H_{18}N_2 = (CH_3)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2$ (H 262; E I 419). *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Sulfids des Dekamethylspermins (S. 706) auf 130—150° (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1086, 1087). — $C_7H_{18}N_2 + 2HAuCl_4$. Prismen und Plättchen. Zersetzt sich bei 214—215°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_{18}N_2 + H_2PtCl_6$. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Trimethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-trimethylenbisammoniumhydroxyd $C_9H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 262; E I 419). — $C_9H_{24}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Zersetzt sich bei 280—282° (DUDLEY, ROSENHEIM,

Starling, *Biochem. J.* **20**, 1089). — $C_9H_{24}N_2Cl_2 + 2HgCl_2$. Nadeln. Zersetzt sich bei 268—270° (D., R., St.). — $C_9H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Plättchen oder Nadeln (dimorph). Zersetzt sich bei 282—286° (D., R., St.). Unlöslich in 7 Tln. siedendem Wasser. — Pikrat. Zersetzt sich bei 284—286° (D., R., St.).

1-Amino-3-guanidino-propan, N-Guanyl-trimethylendiamin $C_4H_{12}N_4 = H_2N\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren von 1 Mol S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid mit 1 Mol Trimethylendiamin in Alkohol (Strack, *H.* **180**, 204). — Hygroskopischer Syrup. Löslich in Alkohol. — $C_4H_{12}N_4 + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 116° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_4H_{12}N_4 + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 265° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

1.3-Diguanidino-propan, N.N'-Diguanyl-trimethylendiamin, Trimethylendiguanidin $C_5H_{14}N_6 = NH:C(NH_2)\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren von Trimethylendiamin mit S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid oder -sulfat in Alkohol oder Wasser (Schenck, Kirchhof, *H.* **158**, 107, 110) oder S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid (Strack, *H.* **180**, 204) in Alkohol oder Wasser. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (unkorr.) (St.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (St.). — $C_5H_{14}N_6 + 2HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 218° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol (St.). — $C_5H_{14}N_6 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). Sintert bei ca. 260° und schmilzt bei ca. 270° (St.; vgl. Sch., K.). — $C_5H_{14}N_6 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (Sch., K.). — $C_5H_{14}N_6 + 2HAuCl_4$. Nadeln. F: 183—184°. Löslich in Wasser (Sch., K.). — $C_5H_{14}N_6 + H_2PtCl_6 + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 245—246° (Sch., K.). — Trithiocarbonat $C_5H_{14}N_6 + CH_2S_3$. Orangerote Nadeln (aus kohlensäure-freiem Wasser). F: ca. 95° (unkorr.; Zers.) (Str., *H.* **180**, 209). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — Dipikrat $C_5H_{14}N_6 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 242° (Sch., K.). — Dipikrolonat $C_5H_{14}N_6 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich oberhalb 296° (Sch., K.).

N.N'-Diisoamyl-N-guanyl-trimethylendiamin, N-Isoamyl-N-[γ-isoamyl-propyl]-guanidin $C_{14}H_{32}N_4 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot N(C_5H_{11})\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht aus nicht näher beschriebenem N.N'-Diisoamyl-trimethylendiamin und S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in siedendem Alkohol (Földi, *B.* **62**, 1707). — Öl. — $C_{14}H_{32}N_4 + 2HBr$. Plättchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. — $C_{14}H_{32}N_4 + H_2SO_4$. Nadeln. F: ca. 255°.

Tris-[γ-amino-propyl]-amin, γ.γ'.γ''-Triamino-tripropylamin $C_9H_{24}N_4 = (H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_3N$. *B.* Das Tetrahydrochlorid entsteht beim Kochen von Tris-[γ-phthalimido-propyl]-amin-hydrobromid mit Salzsäure (Mann, Pope, *Soc.* **1926**, 491). — $C_9H_{24}N_4 + 4HCl + 0,5H_2O$. Zerfließliche Krystalle. Gibt das Krystallwasser im Vakuum bei 100° nicht ab. F: 227—229° (Zers.). — $C_9H_{24}N_4 + 4HAuCl_4 + 3H_2O$. Orangegelbe Nadeln. F: 191—192° (Zers.). Leichter löslich in Alkohol und Aceton als in Wasser. — Triaminotripropylaminnickel(II)-salze: $[Ni(C_9H_{24}N_4)]I_2 + 1,5H_2O$. Grünes Krystallpulver (M., P.). — $[Ni(C_9H_{24}N_4)]I(OH) + 2H_2O$. Tiefblaue Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum auf 100° unter Abgabe des Krystallwassers. Die wäßr. Lösung ist ziemlich beständig, reagiert alkalisch und absorbiert beim Aufbewahren an der Luft Kohlendioxyd. — $2[Ni(C_9H_{24}N_4)]I(OH) + KI + 2H_2O$. Grüne Blättchen. Wird durch Alkohol und kaltes Wasser zersetzt (M., P.). — $[Ni(C_9H_{24}N_4)](SCN)_2$. Blaßlilablaue Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 260—261° (Zers.) (M., P.). Ziemlich wenig beständig. Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser. — Chloroplatinat $C_9H_{24}N_4 + 2H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz färbt sich bei 250° dunkel und schmilzt bei 257—258° (Zers.). — Pikrat $C_9H_{24}N_4 + 4C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Erweicht bei 190° und schmilzt bei 222° (Zers.).

2-Chlor-1.3-bis-dimethylamino-propan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-β-chlor-trimethylendiamin $C_7H_{17}N_2Cl = CHCl[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf β.β'-Bis-dimethylamino-isopropylalkohol (I. G. Farbenind., D. R. P. 446606; *C.* **1927** II, 1084; *Frdl.* **15**, 1502). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 83—84°.

2-Brom-1.3-diamino-propan, β-Brom-trimethylendiamin $C_3H_9N_2Br = CHBr[CH_2\cdot NH_2]_2$ (H 263). *B.* Zur Bildung aus N.N'-[β-Oxy-trimethylen]-di-phthalimid und Bromwasserstoffsäure vgl. Gabriel, *B.* **22**, 225; Mann, *Soc.* **1927**, 2912. — $[Ni(C_3H_9N_2Br)_2](SCN)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-1.3-diamino-propan-bis-hydrobromid mit Succinimid-nickel in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Behandeln mit alkoh. Kaliumrhodanid-Lösung (M.). — Rosa Pulver. Sintert bei 160° unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 200—203° unter Zersetzung. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Wasser das Salz $[\{(H_2N\cdot CH_2)_2CH(SCN)\}_2Ni](SCN)_2$ (S. 741).

4. **Diamine** $C_4H_{12}N_2$.

1. ***1.2-Diamino-butan, Butylen-(1.2)-diamin, α-Äthyl-äthylendiamin*** $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 264). *B.* Konnte nicht durch Reduktion der „grünblauen Flüssigkeit", die aus α-Butylen und nitrosen Gasen entsteht (DEMJANOW, *B.* **40**, 246) erhalten werden (STRACK, FANSELOW, *H.* **180**, 155). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 1.2-Dibrom-butan mit bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (ST., F., *H.* **180**, 158). Bei der Reduktion von α-Amino-butyronitril mit Natrium und Alkohol (ST., F., *H.* **180**, 158). — Hydrobromid. Gelbliche Krystalle.

2. ***1.3-Diamino-butan, Butylen-(1.3)-diamin, α-Methyl-trimethylendiamin*** $C_4H_{12}N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 264; E I 419). *B.* Bei der Reduktion von β-Amino-butyronitril mit Natrium und Alkohol (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 258; *C.* **1924** I, 1668).

1-Amino-3-methylamino-butan $C_5H_{14}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von β-Methylamino-butyronitril mit Natrium und Alkohol (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 263; *C.* **1924** I, 1668). — An der Luft rauchende, sehr hygroskopische Flüssigkeit. Kp: 152—153°. — $C_5H_{14}N_2 + H_2PtCl_6$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

1-Amino-3-dimethylamino-butan $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von β-Dimethylamino-butyronitril mit Natrium und Alkohol (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 265; *C.* **1924** I, 1668). — $C_6H_{16}N_2 + H_2O(?)$. An der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Kp: 145—155°. Siedet wasserfrei unter 753 mm Druck bei 154—156°. — $C_6H_{16}N_2 + H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. Beginnt bei 220° zu verkohlen und schmilzt bei ca. 233° (Zers.). Löslich in Wasser. — $2C_6H_{16}N_2 + 2HCl + H_2PtCl_6$. Gelbe Blättchen. F: ca. 245° (Zers.).

1-Amino-3-äthylamino-butan $C_6H_{16}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von β-Äthylamino-butyronitril mit Natrium und Alkohol (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 262; *C.* **1924** I, 1668). — An der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Kp_{753}: 163—164°. — $C_6H_{16}N_6 + H_2PtCl_6$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 242° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

3. ***1.4-Diamino-butan, Tetramethylendiamin, Putrescin*** $C_4H_{12}N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 264; E I 420). Literatur: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 222, 235, 238. — *V.* und *B.* Findet sich in den Früchten von Citrus grandis Osbeck (HIWATARI, *J. Biochem. Tokyo* **7**, 169; *C.* **1927** II, 268). In geringer Menge in reifenden Roggenähren (KIESEL, *H.* **135**, 71). Im Maikäfer (ACKERMANN, *Z. Biol.* **71**, 197; *C.* **1920** III, 493). Zum Vorkommen im Harn bei Cystinurie vgl. ROBSON, *Biochem. J.* **23**, 145. Entsteht bei der Fäulnis von Agmatin (REINWEIN, KOCHINKI, *Z. Biol.* **81**, 292; *C.* **1924** II, 1810). — Beim Abbau von d-Arginin durch Proteus vulgaris (MORIZAWA, KIYOSHI, *Ber. Physiol.* **34**, 764; *C.* **1926** II, 777). Bei der Vergärung von Casein durch Bac. mesentericus vulgatus (GRIMMER, WIEMANN, *Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.* **1**, 10; *C.* **1921** I, 775). Beim Wachsen von Aspergillus oryzae auf Sojabohnen (YAMADA, ISHIDA, *J. agric. chem. Soc. Japan* **2**, Nr. 7, S. 1; *C.* **1928** II, 2568). Zur Bildung bei der Fäulnis tierischer Stoffe vgl. noch MATSUI, *C.* **1925** I, 1218. — Zur Bildung aus Adipinsäurediamid (BAYER & Co., D. R. P. 232072; *C.* **1911** I, 938; *Frdl.* **10**, 106) vgl. v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3529. Beim Erhitzen von N-Benzoyl-tetramethylendiamin (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* **19**, 848; KANEWSKAJA, Ж. **59**, 646; *C.* **1928** I, 1026) oder N.N'-Dibenzoyl-tetramethylendiamin (D., TH.) mit konz. Salzsäure. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von γ-Phthalimido-butyronitril mit Natrium und Alkohol und nachfolgender Destillation des Reaktionsprodukts mit konz. Alkalilauge (KEIL, *B.* **59**, 2817).

Versetzt man eine 1 Mol Schwefelkohlenstoff enthaltende alkoholische Lösung von Tetramethylendiamin unter starker Kühlung mit 1 Atom Jod, danach mit einer Lösung von 2 Atomen Natrium in Alkohol und zuletzt abermals mit 1 Atom Jod, so erhält man Tetramethylendisenföl (S. 704) (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3551). — Tetramethylendiamin wird von der überlebenden Leber nicht abgebaut (FELIX, RÖTHLER, *H.* **143**, 140). Über das physiologische Verhalten vgl. P. TRENDELENBURG in A. HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 531; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1090. — Isolierung aus Lösungen durch Fällung mit Naphtholgelb in Gegenwart von Natriumchlorid: YAMADA, *J. agric. chem. Soc. Japan* **2**, Nr. 4, S. 40; *C.* **1929** I, 503. Mikrochemischer Nachweis als Dibenzoylderivat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 191. — Hydrochlorid. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 641; *C.* **1928** II, 622. — $C_4H_{12}N_2 + 2HAuCl_4 + 2H_2O$. Wird bei 130° krystallwasserfrei. F: 235—240° (KEIL, *B.* **59**, 2817).

1-Amino-4-methylamino-butan, N-Methyl-tetramethylendiamin, N-Methyl-putrescin, δ-Methylamino-butylamin $C_5H_{14}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von γ-Methylamino-butyronitril mit Natrium und Alkohol (KEIL, *H.* **171**, 248). Bei längerem Erhitzen von N-Methyl-N'-benzoyl-tetramethylendiamin mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 130° (DUDLEY, THORPE, *Biochem. J.* **19**, 846). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp: 161—163° (D., TH.). Raucht an feuchter Luft. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther (D., TH.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (korr.) (D., TH.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton (D., TH.). Gibt bei der trocknen Destillation N-Methyl-pyrrolidin (K.). — $C_5H_{14}N_2 + 2HAuCl_4 + H_2O$. Tiefgelbe Prismen (aus 0,1n-Salzsäure). Schmilzt nach Erweichen bei 192° (korr.); zersetzt sich bei 215° (korr.) (D., TH.). — Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 148° (korr.) (D., TH.). Schwer löslich in Alkohol. — $C_5H_{14}N_2 + H_2PtCl_6$. Rötliche Prismen (aus verd. Salzsäure oder verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 230,5° (korr.) (D., TH.). — Dipikrat $C_5H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 229—230,5° (korr.; Zers.) (D., TH.). — Pikrolonat. Zersetzt sich je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit zwischen 254° und 265° (D., TH.).

1.4-Bis-methylamino-butan, N.N'-Dimethyl-tetramethylendiamin, N.N'-Dimethyl-putrescin $C_6H_{16}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Tetramethylendiamin-dihydrochlorid mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und Calciumchlorid-Lösung (KEIL, *H.* **171**, 248 Anm.). Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-N.N'-dimethyl-tetramethylendiamin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 100° (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* **163**, 224). — Ölige Flüssigkeit. Kp: 168° (W., F., ST.). Riecht ähnlich wie Dimethylamin (W., F., ST.). Leicht mischbar mit Wasser; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (W., F., ST.). Das Hydrochlorid gibt bei der trocknen Destillation N-Methyl-pyrrolidin (K., *H.* **171**, 244). Liefert beim Erhitzen mit N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid im Rohr auf 100°, Kochen des Reaktionsprodukts mit 15%iger Natronlauge und nachfolgenden Erhitzen mit gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° Dimethyl-spermin (S. 706) (W., F., ST.). — $C_6H_{16}N_2 + 2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln. F: 237° (K.); 242° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W., F., ST.).

1-Amino-4-dimethylamino-butan, N.N-Dimethyl-tetramethylendiamin, N.N-Dimethyl-putrescin, δ-Dimethylamino-butylamin $C_6H_{16}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von γ-Dimethylamino-butyronitril mit Natrium und Alkohol (KEIL, *H.* **171**, 248). — Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. — Zieht an der Luft Kohlendioxyd an unter Bildung eines krystallinen Carbonats. Das Hydrochlorid gibt bei der trocknen Destillation N-Methyl-pyrrolidin. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. Schwer löslich in absol. Alkohol. — $C_6H_{16}N_2 + 2HAuCl_4$. Krystalle. F: 175°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $C_6H_{16}N_2 + H_2PtCl_6$. Orangegelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 216°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Methylamino-4-dimethylamino-butan, N.N.N'-Trimethyl-tetramethylendiamin, N.N.N'-Trimethyl-putrescin $C_7H_{18}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_2$. Das Hydrochlorid gibt bei der trocknen Destillation N-Methyl-pyrrolidin (KEIL, *H.* **171**, 244).

1.4-Bis-dimethylamino-butan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-tetramethylendiamin, N.N.N'.N'-Tetramethyl-putrescin $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2N\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_2$ (H 265; E I 420). *V.* In der Wurzel von Hyoscyamus reticulatus L. (KONOWALOWA, MAGIDSON, *Ar.* **1928**, 449). — *B.* Beim Kochen von Tetramethylendiamin-dihydrochlorid mit Paraformaldehyd (KEIL, *H.* **171**, 249 Anm.). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Destillation von Tetramethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3554). — Das Hydrochlorid gibt bei der trocknen Destillation N-Methyl-pyrrolidin (KEIL). Reaktion mit Bromcyan: v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3555. — Pikrat $C_8H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 199° bis 200° (Ko., M.).

Trimethyl-[δ-amino-butyl]-ammoniumhydroxyd, N.N-Dimethyl-putrescin-hydroxymethylat, „N.N.N-Trimethyl-putrescin" $C_7H_{20}ON_2 = H_2N\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Jodid entsteht beim Behandeln von δ-Jod-butylamin-hydrojodid mit 33%iger alkoholischer Trimethylamin-Lösung (KEIL, *H.* **171**, 249). — $C_7H_{19}N_2\cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_{19}N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Tetramethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, N.N.N'.N'-Tetramethyl-putrescin-bis-hydroxymethylat, „Hexamethylputrescin" $C_{10}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 265; E I 420). *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-butan mit Trimethylamin in Benzol auf 100° (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3546). Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus Tetramethylendiamin und Dimethylsulfat in barytalkalischer Lösung (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **72**, 178, 182; *C.* **1921** I, 543). — Bei der Destillation von Tetramethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd fanden v. BRAUN, LEMKE,

B. **55**, 3554 entgegen den Angaben von WILLSTÄTTER, HEUBNER (*B.* **40** [1907], 3870) geringe Mengen 1.4-Bis-dimethylamino-butan und Dimethyl-γ-butenyl-amin (S. 670). — Physiologisches Verhalten: A., K. — Dibromid $C_{10}H_{26}N_2Br_2$. F: 295° (v. B., L.). — $C_{10}H_{26}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,061 g (A., K.). — Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz. Nadeln. Zersetzt sich bei 266—270° (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1089). — $C_{10}H_{26}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 284—286° (D., R., ST.). — Pikrat. Verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 294° (D., R., ST.).

1-Amino-4-diäthylamino-butan, N.N-Diäthyl-tetramethylendiamin, N.N-Diäthyl-putrescin $C_8H_{20}N_2 = H_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Diäthyl-N'-benzoyl-tetramethylendiamin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3534). — Leicht bewegliche, an der Luft beständige Flüssigkeit. Kp_{13}: 78—79°. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{20}N_2 + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. F: 195°. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. F: 157°.

1-Amino-4-[γ-brom-propylamino]-butan, N-[γ-Brom-propyl]-tetramethylendiamin $C_7H_{17}N_2Br = H_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht beim Erhitzen von 1-Amino-4-[γ-phenoxy-propylamino]-butan-dihydrobromid mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) im Rohr auf 100° (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **21**, 101). — Beim Erhitzen des Dihydrobromids mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° erhält man Spermidin (S. 704). — $C_7H_{17}N_2Br + 2HBr$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 234° bis 235°.

1.4-Bis-[γ-brom-propylamino]-butan, N.N'-Bis-[γ-brom-propyl]-tetramethylendiamin $C_{10}H_{22}N_2Br_2 = BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht beim Erhitzen von 1.4-Bis-[γ-phenoxy-propylamino]-butan-dihydrobromid mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) im Rohr auf 100° (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1091). — Beim Erhitzen des Dihydrobromids mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° bildet sich Spermin (S. 704). — $C_{10}H_{22}N_2Br_2 + 2HBr$. Plättchen (aus Alkohol). F: 274° (Zers.). — Pikrat. F: 186—188°.

1-Amino-4-[ε-chlor-n-amylamino]-butan, N-[ε-Chlor-n-amyl]-tetramethylendiamin $C_9H_{21}N_2Cl = H_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Cl$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht beim Erhitzen von N-[ε-Phenoxy-n-amyl]-N'-benzoyl-tetramethylendiamin mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445**, 254). — Das Dihydrochlorid liefert bei kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge 1-[δ-Amino-butyl]-piperidin. — $C_9H_{21}N_2Cl + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 246—248°.

1-Amino-4-guanidino-butan, N-Guanyl-tetramethylendiamin, [δ-Amino-butyl]-guanidin, Agmatin $C_5H_{14}N_4 = H_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form (E I 420). *V.* In reifen Heringstestikeln (STEUDEL, SUZUKI, *H.* **127**, 10). Im Riesenkieselschwamm (Geodia gigas) (HOLTZ, *Z. Biol.* **81**, 65; *C.* **1924** II, 686). — *B.* Zur Bildung aus Tetramethylendiamin und Cyanamid (KOSSEL, *H.* **68**, 171) vgl. KIESEL, *H.* **118**, 277. Das Hydrojodid entsteht aus Tetramethylendiamin und S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid bei Zimmertemperatur (KUMAGAI, KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 23; *C.* **1928** I, 2843; KU., Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 273; *C.* **1929** I, 1439). Das Sulfat bildet sich beim Erwärmen einer konz. Lösung von Tetramethylendiamin mit S-Methyl- oder S-Äthyl-isothioharnstoff-sulfat auf dem Wasserbad (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 463576; *Frdl.* **16**, 2510). — Antidiabetische Wirkung: KU., KA., SH. Zum physiologischen Verhalten vgl. ferner E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1255. — Agmatin gibt mit α-Naphthol und Natriumhypochlorit in wäßrig-alkoholischer, alkalischer Lösung eine weinrote Färbung (POLLER, *B.* **59**, 1928). — Sulfat. Krystalle (aus Wasser). F: 228° (KUMAGAI, Mitarb.), 231° (unkorr.) (STEUDEL, SUZUKI). — Carbonat. Schwer löslich in Wasser (KIESEL, *H.* **118**, 278).

Tetramethylendiamin-N-dithiocarbonsäure, [δ-Amino-butyl]-dithiocarbamidsäure $C_5H_{12}N_2S_2 = H_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Aus Tetramethylendiamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3551; STRACK, *H.* **180**, 202). — Krystalle (aus Wasser). F: 173° (unkorr.; Zers.) (ST.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (ST.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung Tetramethylendiamin (ST.). Geht beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100° unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Tetramethylenthioharnstoff $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \end{matrix} \!\!> CS$ (Syst. Nr. 3557) über.

1.4-Diguanidino-butan, N.N'-Diguanyl-tetramethylendiamin, Tetramethylendiguanidin, Arcain $C_6H_{16}N_6 = HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form (E I 421). Zur Konstitution vgl. KIESEL, *H.* **118**, 279. — *B.* Zur Bildung aus

Tetramethylendiamin und Cyanamid (KIE., Ж. 47, 901; *C.* 1916 I, 1018) vgl. KIE., *H.* 118, 277. Beim Aufbewahren von 2 Mol S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid mit 1 Mol Tetramethylendiamin in Alkohol (STRACK, *H.* 180, 204, 206). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 190° (unkorr.) (ST.). Zerfließt an der Luft (ST.). — Wird von Aspergillus niger unter Bildung von Agmatin gespalten (KIE., *H.* 118, 295). Antidiabetische Wirkung: KUMAGAI, KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* 4, 26; *C.* 1928 I, 2843. — $C_6H_{16}N_6 + 2HBr$. Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 205° und schmilzt bei 272° (unkorr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (ST.). — $C_6H_{16}N_6 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 297° (unkorr.). Schwer löslich in kaltem Wasser (ST.). 1 Teil löst sich in 156,5 Tln. Wasser bei 21° (KIE., *H.* 118, 280). — Salz der Trithiokohlensäure $C_6H_{16}N_6 + CH_2S_3$. *B.* Aus 1.4-Diguanidino-butan beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung oder beim Umsetzen der Salze mit Natriumtrithiocarbonat-Lösung (STRACK, *H.* 180, 209). Gelbrote Krystalle. F: 193° (unkorr.; Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

1.4-Dithioureido-butan, N.N'-Bis-aminothioformyl-tetramethylendiamin, Tetramethylen-bis-thioharnstoff $C_6H_{14}N_4S_2 = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Tetramethylendisenföl (v. BRAUN, LEMKE, *B.* 55, 3552). — F: 198°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

N.N'-Bis-methylaminothioformyl-tetramethylendiamin, Tetramethylen-bis-[ω-methyl-thioharnstoff] $C_8H_{18}N_4S_2 = CH_3\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei längerer Einw. von alkoh. Methylamin-Lösung auf Tetramethylendisenföl (v. BRAUN, LEMKE, *B.* 55, 3552). — Krystallines Pulver. F: 128°.

N'-Guanyl-tetramethylendiamin-N-dithiocarbonsäure, [δ-Guanidino-butyl]-dithiocarbamidsäure $C_6H_{14}N_4S_2 = HN{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CS_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf [δ-Amino-butyl]-guanidin in alkoh. Lösung (STRACK, *H.* 180, 210). — Nadeln. Sintert bei 200° und schmilzt bei 210° (unkorr.; Zers.). Färbt sich beim Aufbewahren grünlich. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in verd. Natronlauge und Mineralsäuren. Wird aus saurer Lösung durch Ammoniak krystallinisch gefällt.

Tetramethylendiisothiocyanat, Tetramethylendisenföl $C_6H_8N_2S_2 = SC{:}N\cdot[CH_2]_4\cdot N{:}CS$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Tetramethylendiamin-Lösung mit 1 Mol Schwefelkohlenstoff, fügt zu der stark gekühlten Lösung 1 Atom Jod und gibt zu der farblos gewordenen Flüssigkeit eine Lösung von 2 Atomen Natrium in Alkohol und nochmals 1 Atom Jod (v. BRAUN, LEMKE, *B.* 55, 3551). — Senfölartig riechendes gelbes Öl. — Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam, rasch beim Erwärmen. Liefert mit alkoh. Ammoniak Tetramethylen-bis-thioharnstoff (s. o.). Analog verläuft die Umsetzung mit Methylamin und Anilin.

N.N'-Di-[l-arabonyl]-tetramethylendiamin $C_{14}H_{28}O_{10}N_2 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot CO\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von l-Arabonsäure-γ-lacton (Syst. Nr. 2548) mit Tetramethylendiamin in Alkohol auf dem Wasserbad (VAN WIJK, *R.* 40, 225). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 194°. $[\alpha]_D^{18}$: +36,3° (Wasser; c = 0,4).

N-[γ-Amino-propyl]-tetramethylendiamin, [γ-Amino-propyl]-[δ-amino-butyl]-amin, Spermidin $C_7H_{19}N_3 = H_2N\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$. *Literatur:* M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 227, 237. — *V.* In geringer Menge in tierischen Geweben (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* 21, 98, 102). — *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-4-[γ-brom-propylamino]-butan mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (D., R., ST., *Biochem. J.* 21, 101). — $C_7H_{19}N_3 + 3HCl$. Schwach hygroskopische Tafeln (aus Alkohol + konz. Salzsäure). — $2C_7H_{19}N_3 + 3H_3PO_4 + 6H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol), cholesterinähnliche Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 150°, schmilzt bei 207—209° und zersetzt sich bei 218—220°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in verd. Alkohol. — $C_7H_{19}N_3 + 3HAuCl_4$. Goldgelbe Tafeln oder Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 220—222° (Zers.). — Pikrat $C_7H_{19}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. F: 210—212° (Zers.).

N.N'-Bis-[γ-amino-propyl]-tetramethylendiamin, Spermin $C_{10}H_{26}N_4 = H_2N\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot NH_2$. *Literatur:* M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 227, 236, 239.

Geschichtliches.

Die Krystalle, die aus menschlichem Sperma beim Aufbewahren auskrystallisieren, sind zuerst von LEEUWENHOEK (*Phil. Trans.* 12 [1678], 1042), später von VAUQUELIN (*A. ch.* 9 [1791], 64) und BERZELIUS (Lehrbuch der Chemie, Bd. IX [Dresden-Leipzig 1840], S. 633) beschrieben worden. Dieselben Krystalle wurden von BOETTCHER (*Virch. Arch. path. Anat.* 32 [1865], 525, 533) und SCHREINER (*A.* 194 [1878], 68) außer aus menschlichem Sperma auch aus anatomischen Präparaten gewonnen. Aus Sperminphosphat bestanden höchstwahrschein-

lich auch die Krystalle, die CHARCOT, ROBIN (*C. r. Soc. Biol.* **5** [1853], 48), E. NEUMANN (*Arch. mikrosk. Anat.* **2** [1866], 507) und LAUENSTEIN (*Dtsch. Arch. klin. Med.* **18** [1876], 123) in der Milz, im Blut und im Knochenmark bei Leukämie, LEYDEN (*Arch. Physiol.* **54** [1872], 324, 346) im Sputum von Asthmakranken aufgefunden haben; vgl. ZENKER, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **18** [1876], 125; SCHREINER, *A.* **194** [1878], 68; WREDE, BOLDT, BUCH, *H.* **165**, 155; A. NEUMANN, *H.* **173**, 69. Die empirische Zusammensetzung der Base wurde zuerst von POEHL (*B.* **24** [1891], 359) ermittelt und von WREDE (*H.* **138**, 125; **153**, 291) und ROSENHEIM (*Biochem. J.* **18**, 1265) bestätigt. Zur Konstitutionsaufklärung trugen hauptsächlich die Arbeiten von DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING (*H.* **159**, 199; *Biochem. J.* **20**, 1082) und WREDE (*H.* **153**, 291; WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* **161**, 66; **163**, 219) bei. Mit Spermin identisch sind Musculamin, Neuridin und Gerontin (DUDLEY, ROSENHEIM, *Biochem. J.* **19**, 1034).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Im Sperma und in verschiedenen Organen des Menschen und der Tiere (WREDE, *H.* **153**, 295; O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* **18**, 1259; DUDLEY, M. C. ROSENHEIM, O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* **18**, 1263; D., R., *Biochem. J.* **19**, 1035). In der menschlichen Placenta (SIEVERS, *Z. Biol.* **87**, 322). In verschiedenen Hefepräparaten und in Liebig's Fleischextrakt (D., R., R., *Biochem. J.* **18**, 1267; D., R., *Biochem. J.* **19**, 1035).

B. Beim Erhitzen von 1.4-Bis-[γ-brom-propylamino]-butan-dihydrobromid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1091). In geringer Menge beim Erhitzen von N-[γ-Jod-propyl]-phthalimid mit überschüssigem Tetramethylendiamin im Rohr auf 100°, Kochen des Reaktionsgemisches mit 15%iger Kalilauge und nachfolgenden Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* **163**, 222).

Neuere Verfahren zur Isolierung aus menschlichem Sperma und aus Organen: WREDE, BANIK, *H.* **131**, 46; W., *H.* **138**, 127; **153**, 302; W., STRACK, HETTCHE, *H.* **173**, 63; O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* **18**, 1253, 1258, 1259; DUDLEY, M. C. ROSENHEIM, O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* **18**, 1265, 1266.

Physikalische Eigenschaften; chemisches und physiologisches Verhalten.

Zerfließliche, geruchlose Krystallmasse (WREDE, *H.* **153**, 296), wasserhaltige(?) Nadeln (DUDLEY, M. C. ROSENHEIM, O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* **18**, 1271). F: 55—60° (D., R., R.), ca. 66° (W., STRACK, HETTCHE, *H.* **173**, 63). Kp_5: ca. 150° (D., R., R.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (D., R., R.). Sehr leicht löslich in Wasser, niederen Alkoholen und Chloroform, sehr schwer bis unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (W., STR., H.; D., R., R.). — Beständig gegen Säuren und Alkalien (WREDE, *H.* **153**, 296). Nimmt an der Luft Kohlendioxyd auf und wird flüssig (W., STR., H.; D., R., R.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 310—330° entstehen Ammoniak, Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin(?) und andere Produkte (D., R., ST., *Biochem. J.* **20**, 1084, 1085). Wird durch Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung rasch oxydiert (W., *H.* **153**, 297); dabei entsteht wahrscheinlich Bernsteinsäure (D., R., ST.). Bei 3-tägigem Einleiten von Luft in eine Lösung von Sperminphosphat in 1n-Natronlauge bei Gegenwart von Kupferpulver erhält man Trimethylendiamin und 1-[γ-Amino-propyl]-Δ^3-pyrrolin (W., *H.* **153**, 306; W., FANSELOW, STRACK, *H.* **161**, 66); letztgenannte Verbindung entsteht auch beim Erwärmen einer Lösung von Spermin mit Silberoxyd, beim Erhitzen des Chloroaurats mit Wasser oder bei der Einw. von salpetriger Säure auf Spermin (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1090). Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge Dekamethylsperminjodid (D., R., *Biochem. J.* **19**, 1032). Beim Behandeln des Phosphats mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man Tetrabenzoylspermin (D., R., R., *Biochem. J.* **18**, 1270). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in absol. Alkohol im Rohr auf 100° die Verbindung $C_{12}H_{22}N_4S_2$ (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3557) (W., STR., H., *H.* **173**, 67; vgl. ST., *H.* **180**, 198).

```
H2C<CH2>CH2                          H2C<CH2>CH2
 |         |                           |        |
HN < CS > N·CH2·CH2·CH2·CH2·N < CS > NH    (?)
```

Gibt mit Phenylisocyanat eine Verbindung vom Schmelzpunkt 179—180° (Nadeln aus Alkohol) (D., R., R.). — Physiologische Wirkung: W., *H.* **153**, 301.

Salze des Spermins.

$C_{10}H_{26}N_4 + 4HCl$. Blättchen oder Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Ist bei 250° noch nicht geschmolzen (WREDE, *H.* **153**, 304); färbt sich bei 300—302° braun und schmilzt bei 310° (Zers.) (DUDLEY, M. C. ROSENHEIM, O. ROSENHEIM, *Biochem. J.* **18**, 1268). Leicht löslich (W., STRACK, HETTCHE, *H.* **173**, 64) oder sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in heißem Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Chloroform (D., R., R.). — Sulfat. Hygroskopische Krystalle (D., R., R., *Biochem. J.* **18**, 1271). — $C_{10}H_{26}N_4 + 4HNO_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (W., STR., H., *H.* **173**, 64). Hygro-

skopisch (D., R., R.). — $C_{10}H_{26}N_4 + 2H_3PO_4 + 6H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Krystallographische Untersuchungen: BARKER, *Biochem. J.* **18**, 1261. Sintert bei 224° und schmilzt bei 228° (W., *H.* **153**, 304); erweicht bei 227° und schmilzt bei 230—234° (Zers.) (D., R., R., *Biochem. J.* **18**, 1267). Löst sich in Wasser bei 20° zu 0,037% (D., R., R.), bei Siedetemperatur zu 1% (D., R., R.; W.). Unlöslich in Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (D., R., R.; W.). — Phosphorwolframat. Krystalle. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in Alkalilaugen (W., *H.* **138**, 130). — Arseniat. Krystalle. Ähnelt dem Phosphat (D., R., R., *Biochem. J.* **18**, 1271). — Carbonat. Hygroskopische Krystalle (D., R., R.). — $C_{10}H_{26}N_4 + 4HAuCl_4 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (aus 5%iger Salzsäure). F: 225° (Zers.) (D., R., R., *Biochem. J.* **18**, 1269). — $C_{10}H_{26}N_4 + 4HAuCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen. Färbt sich bei ca. 210° dunkel; F: ca. 216—218° (unkorr.; Zers.) (W., *H.* **131**, 49; **138**, 124, 129; **153**, 295). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (W., BANIK, *H.* **131**, 49). — $C_{10}H_{26}N_4 + 2H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Orangegelbe Krystalle (aus 5%iger Salzsäure). Krystallographische Untersuchung: SCHEUMANN, *H.* **138**, 128; BARKER, *Biochem. J.* **18**, 1261. F: 242° (unkorr.; Zers.) (W., *H.* **138**, 128; **153**, 305), 242—245° (Zers.) (D., R., R.). — Acetat. Hygroskopische Krystalle (D., R., R., *Biochem. J.* **18**, 1271). — Oxalat. Blättchen. F: 225°. (D., R., R.). — Pikrat $C_{10}H_{26}N_4 + 4C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich von 200° an und färbt sich bei 240° schwarz (W., *H.* **138**, 130; **153**, 305); wird bei ca. 242° dunkel; F: 248—250° (Zers.) (D., R., R., *Biochem. J.* **18**, 1268). — Pikrolonat $C_{10}H_{26}N_4 + 4C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich von 240° an, schmilzt bei 280° unter Schwarzfärbung (W., *H.* **138**, 130). F: 288° bis 289° (Zers.) (D., R., R.).

ω.ω′-Diguanyl-spermin, „Spermindiguanid" $C_{12}H_{30}N_8$ = HN:C(NH_2)·NH·[CH_2]$_3$·NH·[CH_2]$_4$·NH·[CH_2]$_3$·NH·C(NH_2):NH bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Aufbewahren von Spermin mit S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid in wenig absol. Alkohol (WREDE, STRACK, HETTCHE, *H.* **173**, 64). — Sirup. Leicht löslich in Alkohol. Zieht an der Luft Wasser und Kohlendioxyd an. Reagiert stark alkalisch. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol im Rohr Spermindiguanid-bis-dithiocarbonsäure (s. u.). — Physiologische Wirkung: W., STR., H. — $C_{12}H_{30}N_8 + 4HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{12}H_{30}N_8 + 2HI$. Krystalle. — $C_{12}H_{30}N_8 + 4HI$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: ca. 217°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{30}N_8 + 4HAuCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Sintert bei 218°, F: ca. 226° (Zers.).

Spermindiguanid-bis-dithiocarbonsäure $C_{14}H_{30}N_8S_4$ = HS_2C·NH·C(:NH)·NH·[CH_2]$_3$·NH·[CH_2]$_4$·NH·[CH_2]$_3$·NH·C(:NH)·NH·CS_2H. *B.* Beim Erhitzen von Spermindiguanid mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol im Rohr auf 100° (WREDE, STRACK, HETTCHE, *H.* **173**, 66). — Hellgelbes Pulver. F: 160—165°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Basen und Säuren unter Zersetzung. — Wirkt giftig.

N.N′-Dimethyl-N.N′-bis-[γ-amino-propyl]-tetramethylendiamin, Dimethylspermin $C_{12}H_{30}N_4$ = H_2N·[CH_2]$_3$·N(CH_3)·[CH_2]$_4$·N(CH_3)·[CH_2]$_3$·NH_2. *B.* Man erhitzt N.N′-Dimethyl-tetramethylendiamin mit N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid im Rohr auf 100°, kocht das Reaktionsprodukt mit 15%iger Natronlauge und erhitzt danach mit gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* **163**, 225). — $C_{12}H_{30}N_4 + 4HAuCl_4$. Gelbe Krystalle. F: ca. 200°; zersetzt sich bei ca. 205°.

N.N′-Dimethyl-N.N′-bis-[γ-dimethylamino-propyl]-tetramethylendiamin, Hexamethylspermin $C_{16}H_{38}N_4$ = (CH_3)$_2$N·[CH_2]$_3$·N(CH_3)·[CH_2]$_4$·N(CH_3)·[CH_2]$_3$·N(CH_3)$_2$. *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von Dekamethylsperminsulfid (vgl. den nachfolgenden Artikel) unter gewöhnlichem Druck auf 130—180° und danach unter 15—20 mm Druck auf 120° (DUDLEY, ROSENHEIM, STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1086, 1088). — $C_{16}H_{38}N_4 + 4HCl$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 273—276° (Zers.). — $C_{16}H_{38}N_4 + 4HAuCl_4$. Gelbliche Nadeln (aus 5%iger Salzsäure). F: 200—203° (Zers.).

Hexamethylspermin-tetrakis-hydroxymethylat, Dekamethylspermin $C_{20}H_{54}O_4N_4$ = HO·(CH_3)$_3$N·[CH_2]$_3$·(HO)(CH_3)$_2$N·[CH_2]$_4$·N(CH_3)$_2$(OH)·[CH_2]$_3$·N(CH_3)$_3$·OH. *B.* Das Tetrachlorid entsteht beim Erwärmen von Spermin (DUDLEY, ROSENHEIM, *Biochem. J.* **19**, 1032) oder Dimethylspermin (WREDE, FANSELOW, STRACK, *H.* **163**, 227) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 40° und Schütteln des entstandenen Tetrajodids mit Silberchlorid und Wasser. — Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Sulfids (erhalten durch Sättigen der freien Base mit Schwefelwasserstoff) unter gewöhnlichem Druck auf 130—180°, danach unter 15—20 mm Druck auf 120° entstehen N.N.N′.N′-Tetramethyl-trimethylendiamin und Hexamethylspermin (D., R., STARLING, *Biochem. J.* **20**, 1086, 1088). — Tetrachlorid. Stark hygroskopisch (D., R., *Biochem. J.* **19**, 1033). Gibt mit Jodkaliumjodid-Lösung einen braunen krystallinen Niederschlag, mit alkoh. Zinkchlorid-Lösung einen

krystallinen Niederschlag (D., R.). — $C_{20}H_{50}N_4Cl_4 + 4AuCl_3$. Tafeln (aus wäßr. Aceton), Nadeln (aus 15%iger Salzsäure). F: 278° (Zers.) (W., F., St.), 278—280° (Zers.) (D., R.). Sehr schwer löslich in Wasser (D., R.), leicht in Aceton (W., F., St.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 268° (D., R.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{50}N_4Cl_4 + 2PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus 15%iger Salzsäure). F: 286—288° (Zers.) (D., R.). Zersetzt sich bei ca. 280° (W., F., St.). Sehr schwer löslich in Wasser (D., R.) und Alkohol (D., R.; W., F., St.). — Pikrat $C_{20}H_{50}N_4(C_6H_2O_7N_3)_4$. F: 272—274° (Zers.) (D., R.).

Bis-[δ-amino-butyl]-amin, δ.δ'-Diamino-dibutylamin $C_8H_{21}N_3 = H_2N\cdot[CH_2]_4\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Bis-[δ-benzamino-butyl]-amin (Syst. Nr. 923) mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 130° (Dudley, Thorpe, *Biochem. J.* **19**, 849). — Putrescinartig riechendes Öl. Braust an feuchter Luft. Leicht löslich in Wasser und Chloroform. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. — Wird durch Kochen mit 25%iger Natronlauge nicht angegriffen. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei ca. 290° unter Schwarzfärbung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Chloroaurat. Prismen (aus 0,1n-Salzsäure). F: 209° (korr.; Zers.). — Pikrat $C_8H_{21}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 255° (korr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

4. ***2.3-Diamino-butan, Butylen-(2.3)-diamin, α.α'-Dimethyl-äthylendiamin*** $C_4H_{12}N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ (H 265). Vermutlich Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2.3-Dibrom-butan zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 110—125° (Morgan, Hickinbottom, *J. Soc. chem. Ind.* **43**, 309 T; *C.* **1925** I, 43). Bei der Reduktion von Dimethylglyoxim mit Wasserstoff und Platinschwarz in Eisessig (Frejka, Zahlová, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 177; *C.* **1927** I, 58; **1929** II, 547). — Ammoniakalisch riechendes, wasserhaltiges Öl. Raucht an der Luft und zieht Wasser und Kohlendioxyd an (F., Z.). $n_{656,3}^{20}$: 1,4419; n_D^{20}: 1,4442; $n_{486,1}^{20}$: 1,4503 (F., Z.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (F., Z.). — Gibt beim Behandeln mit 3-Nitrobenzoylchlorid in ca. 5%iger Natronlauge die bei 238° und 320° schmelzenden Formen des 2.3-Bis-[3-nitro-benzamino]-butans (Strack, Fanselow, *H.* **180**, 157). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Äther + Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (Frejka, Zahlová). — $C_4H_{12}N_2 + 2HBr$. Nadeln (aus Äther + Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (F., Z.). — $C_4H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (F., Z.). — $C_4H_{12}N_2 + H_2CrO_4$. Gelbbraunes Krystallpulver (aus Wasser) (F., Z.). — $C_4H_{12}N_2 + 2AuCl_3$. Gelbes Pulver (F., Z.). — $C_4H_{12}N_2 + 2HAuCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (F., Z.). — $C_4H_{12}N_2 + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (F., Z.). — Oxalat $C_4H_{12}N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Wird beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 150° wasserfrei (F., Z.). — Succinat $C_4H_{12}N_2 + C_4H_6O_4$. Nadeln (F., Z.). — Pikrat $C_4H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. Färbt sich bei ca. 220° dunkel und zersetzt sich bei 250—252° (Morgan, Hickinbottom; F., Z.). — Pikrolonat $C_4H_{12}N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbes Krystallpulver (F., Z.).

2.3-Bis-äthylamino-butan $C_8H_{20}N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumammonium auf Äthyl-äthyliden-amin in flüssigem Ammoniak bei —20° (Picon, *C. r.* **175**, 696; *Bl.* [4] **33**, 87). — Kp: 166—167°. — Gibt mit Äthylmagnesiumjodid in Äther Äthan. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{20}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle. Sublimiert, ohne zu schmelzen, bei ca. 280°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_8H_{20}N_2 + H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Krystalle. — Pikrat. Krystalle.

2.3-Bis-acetamino-butan $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. Nadeln (aus Acetanhydrid) (Frejka, Zahlová, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 185; *C.* **1927** I, 58; **1929** II, 547).

N.N'-[Butylen-(2.3)]-bis-[β-imino-buttersäure-äthylester] bzw. **N.N'-[Butylen-(2.3)]-bis-[β-amino-crotonsäure-äthylester]** $C_{16}H_{28}O_4N_2 = [-CH(CH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ bzw. $[-CH(CH_3)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 2.3-Diaminobutan und Acetessigester (Frejka, Zahlová, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 186; *C.* **1927** I, 58; **1929** II, 547). — Pulver. F: 59° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

2.3-Bis-äthylnitrosamino-butan $C_8H_{18}O_2N_4 = ON\cdot N(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot N(C_2H_5)\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 2.3-Bis-äthylamino-butan (Picon, *C. r.* **175**, 697; *Bl.* [4] **33**, 88). — Gelbliche Prismen. F: 74,5°. Löslich in Alkohol und Äther.

5. ***1.2-Diamino-2-methyl-propan, α.α-Dimethyl-äthylendiamin, Isobutylendiamin*** $C_4H_{12}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 266). Konnte nach den Angaben von Ssidorenko (Ж. **38**, 957; *C.* **1907** I, 399) nicht erhalten werden (Strack, Fanselow,

H. **180**, 156). Entsteht bei der Reduktion von α-Amino-isobutyronitril mit Natrium und Alkohol unter Kühlung (St., F., *H.* **180**, 156, 160). — Gibt mit 3-Nitro-benzoylchlorid in ca. 5%iger Natronlauge 1.2-Bis-[3-nitro-benzamino]-2-methyl-propan.

6. ***1.3-Diamino-2-methyl-propan, β-Methyl-trimethylendiamin*** $C_4H_{12}N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (E I 421). *B.* Bei der Reduktion von Methylmalonsäure-dinitril mit Natrium und Alkohol (Strack, Fanselow, *H.* **180**, 159). Das Dihydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 1.3-Diphthalimido-2-methyl-propan mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° (Mann, *Soc.* **1927**, 2916). — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Zerfließliche Krystalle. F: 195—197° (M., *Soc.* **1927**, 2916). — Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_4H_{12}N_2 + 2HBr$. Nadeln. F: 227—229° (Zers.) (Mann, *Soc.* **1927**, 2916). — Komplexe Nickel(II)-salze: $[Ni(C_4H_{12}N_2)_2](SCN)_2$. Tiefblaue Nadeln (aus heißem Wasser). F: 226—228° (Zers.) (Mann, *Soc.* **1927**, 2916). — Salz des aci-Nitrocamphers $[Ni(C_4H_{12}N_2)_2](C_{10}H_{14}O_3N)_2$. Olivgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 293—295° (Zers.) (M., *Soc.* **1927**, 2917). Schwer löslich in Wasser, löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]^{15}_{546,1}$: +322° (Chloroform; p = 0,3). — Campher-β-sulfonat $[Ni(C_4H_{12}N_2)_2](C_{10}H_{15}O_4S)_2$. Blaßblaue Krystalle (aus Alkohol). F: 287—288° (Zers.) (M., *Soc.* **1927**, 2917). $[\alpha]^{15}_{406,2}$: +48,0° (Wasser; p = 1) (M., *Soc.* **1927**, 2917). — $[Ni(C_4H_{12}N_2)_2](C_{10}H_{15}O\cdot SO_3)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]^{15}_{406,2}$: +51,2° (Wasser; p = 1) (M., *Soc.* **1927**, 2917). — Komplexe Platinsalze: $[PtCl_2(C_4H_{12}N_2)_2]$. Blaßgelbe Krystalle (aus heißem Wasser). F: 273—276° (Zers.) (Mann, *Soc.* **1927**, 2917). — $[Pt(C_4H_{12}N_2)_2]Cl_2$. Krystalle. Färbt sich bei ca. 240° dunkel und schmilzt bei 266—267° (Zers.) (M., *Soc.* **1927**, 2918; **1928**, 1262). — $[Pt(C_4H_{12}N_2)_2]Br_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 266—268° (Zers.) (M., *Soc.* **1928**, 1262). — $[Pt(C_4H_{12}N_2)_2]I_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 263—264° (Zers.) (M., *Soc.* **1928**, 1262). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $[Pt(C_4H_{12}N_2)_2](NO_3)_2$. Krystalle (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen (M., *Soc.* **1928**, 1262). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ditartrat. Sirup (M., *Soc.* **1928**, 1263). — d-Campher-β-sulfonat $[Pt(C_4H_{12}N_2)_2](C_{10}H_{15}O_4S)_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 279—281° (Zers.) (M., *Soc.* **1928**, 1263). $[\alpha]^{15}_{546,1}$: +15° (Wasser; p = 1,5). Löslich in kaltem Wasser. — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Pt(C_4H_{12}N_2)_2](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 278—285° (M., *Soc.* **1928**, 1263). $[\alpha]^{15}_{546,1}$: +69,2° (Wasser; p = 0,8). Sehr schwer löslich. [Hillger]

5. Diamine $C_5H_{14}N_2$.

1. ***1.5-Diamino-pentan, Pentamethylendiamin, Cadaverin*** $C_5H_{14}N_2$ = $H_2N\cdot[CH_2]_5\cdot NH_2$ (H 266, E I 421). Literatur: M. Guggenheim, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 222, 235, 239. — *V.* Zum Vorkommen im Harn bei Cystinurie vgl. Robson, *Biochem. J.* **23**, 145. — *B.* Bei der Vergärung von Casein durch Bacillus mesentericus vulgatus (Grimmer, Wiemann, *Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.* **1**, 11; *C.* **1921** I, 775). Beim Wachstum von Cholerabacillen auf einer durch Pankreas verdauten Eiweiß-Lösung (Wrede, Banik, *H.* **131**, 32; vgl. Kunz, *M.* **9** [1888], 372). Bei der Autolyse von Hefe (Meisenheimer, *H.* **114**, 241). Beim Wachstum von Aspergillus oryzae auf Sojabohnen (Yamada, Ishida, *J. agricult. chem. Soc. Japan* **2**, Nr. 7, S. 1; *C.* **1928** II, 2568). Aus N-Benzoyl-pentamethylendiamin durch 3-stdg. Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) (Kanewskaja, Ж. **59**, 652; *C.* **1928** I, 1026). Durch Einw. von Phthalimidkalium auf Pentamethylendibromid und Verseifung des entstandenen Pentamethylendiphthalimids mit konz. Kalilauge (Putochin, *B.* **59**, 627; *C.* **1928** I, 318). — Mikrochemischer Nachweis als Dibenzoylderivat: Behrens-Kley, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 191. Isolierung aus Lösungen durch Fällung mit Naphtholgelb in Gegenwart von Natriumchlorid: Yamada, *J. agricult. chem. Soc. Japan* **2**, Nr. 4, S. 40; *C.* **1929** I, 503. — Physiologisches Verhalten: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1091. — $C_5H_{14}N_2 + 2HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 255° (Ka.); F: 242—243° (Meisenheimer, *H.* **114**, 241). Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: Castille, Ruppol, *Bl. Acad. Méd. Belg.* [5] **6** [1926], 267; *Bl. Soc. Chim. biol.* **10** [1928], 640.

1.5-Bis-dimethylamino-pentan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-pentamethylendiamin, N.N.N'.N'-Tetramethyl-cadaverin $C_9H_{22}N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot[CH_2]_5\cdot N(CH_3)_2$ (E I 421). *B.* Aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-di-β-phenäthyl-pentamethylen-bis-ammoniumbromid beim Behandeln mit Silberoxyd und folgender Destillation, neben anderen Produkten (v. Braun, Cahn, *A.* **436**, 27?

Pentamethylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd, N.N.N'.N'-Tetramethyl-cadaverin-bis-hydroxymethylat, „Hexamethylcadaverin" $C_{11}H_{30}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (E I 422). *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus Pentamethylendiamin und Dimethylsulfat in barytalkal. Lösung (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **72**, 178, 183; *C.* **1921** I, 543). — Physiologisches Verhalten: A., K. — $C_{11}H_{28}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. 100 cm^3 der bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,044 g.

1-Amino-5-[δ-chlor-butylamino]-pentan, N-[δ-Chlor-butyl]-pentamethylendiamin $C_9H_{21}N_2Cl = H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei längerem Erhitzen von N-[δ-Phenoxy-butyl]-N'-benzoyl-pentamethylen-diamin-hydrochlorid mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf 115—120° (v. BRAUN, ZOBEL, *A.* **445**, 256). — Bei kurzem Erwärmen des Hydrochlorids mit überschüssiger verdünnter Natronlauge erhält man N-[ε-Amino-n-amyl]-pyrrolidin. — $C_9H_{21}N_2Cl + 2HCl$. F: 215—217°. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 215—216°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

1.5-Bis-[ε-brom-n-amylamino]-pentan, N.N'-Bis-[ε-brom-n-amyl]-pentamethylendiamin $C_{15}H_{32}N_2Br_2 = BrH_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von N.N'-Bis-[ε-phenoxy-n-amyl]-pentamethylendiamin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,72) im Rohr auf 100° (FÖLDI, *B.* **62**, 1704). — Beim Erhitzen des Hydrobromids mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° bildet sich α.ε-Dipiperidino-pentan (FÖLDI, *B.* **62**, 1704). Behandelt man vorher mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge und verseift zum Schluß wieder, so erhält man N.N'-Bis-[ε-amino-n-amyl]-pentamethylendiamin. — $C_{15}H_{32}N_2Br_2 + 2HBr$. Schuppen (aus Alkohol). F: 260° bis 263° (unkorr.). — Pikrat. F: 162—163° (unkorr.).

1.5-Bis-[α-brom-propionylamino]-pentan, N.N'-Bis-[α-brom-propionyl]-pentamethylendiamin $C_{11}H_{20}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Pentamethylendiamin und dl-α-Brom-propionylchlorid in verd. Lauge unter Eiskühlung (BERGELL, *H.* **120**, 222; **123**, 285). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135—136° (unkorr.). Schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, löslich in heißem verdünntem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak und nachfolgenden Versetzen des Reaktionsprodukts mit α-Brom-propionylbromid und verd. Natronlauge unter Kühlung N.N'-Bis-[(α-brom-propionyl)-alanyl]-pentamethylendiamin (S. 823) (B., *H.* **123**, 288).

1.5-Bis-[α-brom-isocaproylamino]-pentan, N.N'-Bis-[α-brom-isocaproyl]-pentamethylendiamin $C_{17}H_{32}O_2N_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Pentamethylendiamin und α-Brom-isocaproylbromid in Gegenwart von Alkalilauge (BERGELL, *H.* **120**, 223). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 127—128° (unkorr.).

1-Amino-5-guanidino-pentan, N-Guanyl-pentamethylendiamin, [ε-Amino-n-amyl]-guanidin $C_6H_{16}N_4 = H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C(NH_2){:}NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von Pentamethylendiamin und S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat in konz. Lösung auf dem Wasserbad (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 463576; *C.* **1928** I, 1486; *Frdl.* **16**, 2510). Beim Stehenlassen von 1 Mol S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid mit 1 Mol Pentamethylendiamin in Alkohol (STRACK, *H.* **180**, 206). — Flüssig. — $C_6H_{16}N_4 + 2HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 105° (unkorr.) (ST.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Tafelförmige Krystalle. F: 284° (unkorr.) (ST.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Pentamethylendiamin-N-dithiocarbonsäure, [ε-Amino-n-amyl]-dithiocarbamidsäure $C_6H_{14}N_2S_2 = H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CS_2H$. *B.* Aus Pentamethylendiamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (STRACK, *H.* **180**, 203). — Pulver. Nicht ganz rein erhalten. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Die wäßr. Lösung wird durch Säuren gefällt. Gibt mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag. — Bariumsalz. Krystalle. — $Cd(C_6H_{13}N_2S_2)_2$(?).

1.5-Diguanidino-pentan, N.N'-Diguanyl-pentamethylendiamin, Pentamethylendiguanidin $C_7H_{18}N_6 = HN{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C(NH_2){:}NH$ bzw. desmotrope Form (E I 422). *B.* Zur Bildung aus Pentamethylendiamin-hydrochlorid und Cyanamid vgl. BISCHOFF, *J. biol. Chem.* **80**, 350. Aus Pentamethylendiamin durch Einw. von S-Methyl-isothioharnstoff (KUMAGAI, Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 273; *C.* **1929** I, 1439) oder von S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in Alkohol (STRACK, *H.* **180**, 207). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 173° (unkorr.; Zers.) (STR.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Physiologische Wirkung: BI., SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 333, 340, 344; KUMAGAI, KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 26; *C.* **1928** I, 2843. — $C_7H_{18}N_6 + 2HBr$. Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 212°. F: 217° (unkorr.) (ST.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{18}N_6 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 330° (KU., Mitarb.); F: 317° (unkorr.) (ST.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (ST.). — $C_7H_{18}N_6 + HAuCl_4$. Mikroskopische Krystalle. Sintert bei 139,5°; F: 151° (BI.). — Salz der Trithiokohlensäure $C_7H_{18}N_6 + CH_2S_3$. *B.* Aus 1.5-Diguanidino-pentan beim

Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung oder beim Behandeln mit Natriumtrithiocarbonat-Lösung (St.). Gelbe Krystalle. F: ca. 190° (unkorr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N'-Guanyl-pentamethylendiamin-N-dithiocarbonsäure, [ε-Guanidino-n-amyl]-dithiocarbamidsäure $C_7H_{16}N_4S_2$ = HN : C(NH_2)·NH·[CH_2]$_5$ · NH · CS_2H bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf [ε-Amino-n-amyl]-guanidin in alkoh. Lösung (Strack, *H.* **180**, 210). — Gelbliche Krystalle. F: 201° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in verd. Essigsäure. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Ammoniak.

Bis-[ε-amino-n-amyl]-amin, ε.ε'-Diamino-di-n-amylamin, Dipentamethylentriamin $C_{10}H_{25}N_3$ = H_2N·[CH_2]$_5$·NH·[CH_2]$_5$·NH_2. *B.* Durch Verseifung von Bis-[ε-benzamino-n-amyl]-amin mit überschüssiger rauchender Salzsäure bei 140° (Földi, *B.* **62**, 1706). — Öl. $Kp_{0,1}$: 129° (unkorr.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in Alkohol ein Diguanylderiat (s. u.). — $C_{10}H_{25}N_3$ + 3HCl. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 285° (unkorr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton. — Pikrat. F: 200° (unkorr.).

Bis-[ε-guanidino-n-amyl]-amin, ε.ε'-Diguanyl-di-n-amylamin, Diguanylpentamethylentriamin $C_{12}H_{29}N_7$ = {HN:C(NH_2)·NH·[CH_2]$_5$}$_2$NH. *B.* Aus Bis-[ε-amino-n-amyl]-amin und S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in Alkohol (Földi, *B.* **62**, 1707). — Nitrat. F: 162°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 156—158°.

N.N'-Bis-[ε-amino-n-amyl]-pentamethylendiamin, Tripentamethylentetramin $C_{15}H_{36}N_4$ = CH_2(CH_2·CH_2·NH·[CH_2]$_5$·NH_2)$_2$. *B.* Man behandelt N.N'-Bis-[ε-brom-n-amyl]-pentamethylendiamin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge, erhitzt das entstandene Benzolsulfonylderivat mit alkoh. Ammoniak und verseift mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr (Földi, *B.* **62**, 1705). Das Hydrochlorid (s. u.) entsteht durch Kochen von [ε-Chlor-n-amyl]-benzamid mit Pentamethylendiamin in absol. Alkohol und weiterem Erhitzen des entstandenen Dibenzoylderivats mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° (F.). — Gibt mit S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in heißem Butylalkohol ein Monoguanylderivat (s. u.). — $C_{15}H_{36}N_4$ + 4HCl. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Hydrobromid. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. — Pikrat. F: 195—196° (unkorr.).

Monoguanyl-tripentamethylentetramin $C_{16}H_{38}N_6$=HN:C(NH_2)·{NH·[CH_2]$_5$}$_3$·NH_2 oder H_2N·[CH_2]$_5$·N[C(NH_2):NH]·[CH_2]$_5$·NH·[CH_2]$_5$·NH_2. *B.* Aus N.N'-Bis-[ε-amino-n-amyl]-pentamethylendiamin und S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in heißem Butylalkohol (Földi, *B.* **62**, 1706). — $C_{16}H_{38}N_6$ + 4HNO_3. Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 150° unkorr.). — Pikrat. F: 170° (unkorr.).

2. ***2.4-Diamino-pentan, α.α'-Dimethyl-trimethylendiamin*** $C_5H_{14}N_2$ = CH_3·CH(NH_2)·CH_2·CH(NH_2)·CH_3.

a) Linksdrehende Form. *B.* Aus der dl-Form durch Spalten mit d-Weinsäure (Jaeger, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 246; *C.* **1926** II, 1002). — Di-d-tartrat $C_5H_{14}N_2$ + 2$C_4H_6O_6$. Rhombisch-bisphenoidische Krystalle. $[\alpha]_D$: + 26°.

b) Inaktive Form (H 268). Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten spalten (Jaeger, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 246; *C.* **1926** II, 1002).

3. ***1.4-Diamino-2-methyl-butan, β-Methyl-tetramethylendiamin*** $C_5H_{14}N_2$ = H_2N·CH_2·CH_2·CH(CH_3)·CH_2·NH_2 (H 268; E I 422). Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Behandeln von rechtsdrehendem β-Methyl-adipinsäure-diamid mit Hypobromit-Lösung; Reinigung über das Dibenzoat (v. Braun, Jostes, *B.* **59**, 1094). — $C_5H_{14}N_2$ + 2HCl. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 173°. $[\alpha]_D^{?}$: + 5,6° (Wasser; p = 9).

6. Diamine $C_6H_{16}N_2$.

1. ***1.6-Diamino-hexan, Hexamethylendiamin*** $C_6H_{16}N_2$ = H_2N·[CH_2]$_6$·NH_2 (H 269; E I 422). *B.* Durch Reduktion von Adipinsäuredinitril mit Natrium und Alkohol (Slotta, Tschesche, *B.* **62**, 1404). Beim Kochen von Hexamethylen-di-isocyanat mit starker Salzsäure (F. Schmidt, *B.* **55**, 1587). Durch Erhitzen von Di-p-toluolsulfonyl-hexamethylendiamin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (A. Müller, Sauerwald, *M.* **48**, 524). — Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. — $C_6H_{16}N_2$ + 2HCl. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 248° (Sl., Tsch.); 248—250° (unkorr.) (M., S.).

N-ω-Hexenyl-hexamethylendiamin, [ω-Amino-n-hexyl]-ω-hexenyl-amin $C_{12}H_{26}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Behandeln größerer Mengen ζ-Brom-n-hexylamin mit Alkalilauge unter nicht näher angegebenen Reaktionsbedingungen, neben anderen Produkten (v. BRAUN, GOLL, *B.* **60**, 1533). — Schwach basisches Öl. Kp_{12}: 137—140°. D_4^{20}: 0,8990. — Mischt sich leicht mit kaltem Wasser, beim Erwärmen wird die Lösung getrübt. — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl$. F: 188°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum hygroskopisch. — $C_{12}H_{26}N_2 + H_2PtCl_6$. Gelbe Kryställchen. Zersetzt sich bei 215°. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Pikrat und Benzoylverbindung sind ölig.

N.N.N.N'.N'-Pentamethyl-N'-ω-hexenyl-hexamethylen-diammoniumhydroxyd $C_{17}H_{40}O_2N_2 = HO\cdot(CH_3)_3N\cdot[CH_2]_6\cdot(HO)(CH_3)_2N\cdot[CH_2]_4\cdot CH:CH_2$. *B.* Das Dijodid bildet sich aus N-ω-Hexenyl-hexamethlyendiamin mit Methyljodid und Alkali (v. BRAUN, GOLL, *B.* **60**, 1533). — $C_{17}H_{38}N_2I_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 223°. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

N.N'-Dicarbäthoxy-hexamethylendiamin, Hexamethylen-bis-carbamidsäure-äthylester, Hexamethylendiurethan $C_{12}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 269). *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Korksäurediazid mit absol. Alkohol; in Gegenwart von Wasser bilden sich daneben N.N'-Bis-[ζ-carbäthoxyamino-n-hexyl]-harnstoff und N.N'-Hexamethylen-harnstoff (F. SCHMIDT, *B.* **55**, 1587). Bei längerem Erwärmen von Hexamethylen-di-isocyanat mit absol. Alkohol (SCH.).

N.N'-Bis-[ζ-carbäthoxyamino-n-hexyl]-harnstoff $C_{19}H_{38}O_5N_4 = CO(NH\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 269). *B.* Beim vorsichtigen Erwärmen von feuchtem Korksäurediazid in Alkohol, neben anderen Verbindungen (F. SCHMIDT, *B.* **55**, 1587).

1.6-Diguanidino-hexan, N.N'-Diguanyl-hexamethylendiamin, Hexamethylendiguanidin $C_8H_{20}N_6 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Salze des Hexamethylendiguanidins entstehen aus Hexamethylendiamin durch Einw. von S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid in Alkohol (KUMAGAI, Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 273; *C.* **1929** I, 1440) oder von S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat in heißem Wasser (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D. R. P. 466879; *C.* **1928** II, 2597; *Frdl.* **16**, 2511). — $C_8H_{20}N_6 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 175—176,5° (KU., Mitarb.), 181° bis 182° (SCH.). — Hypoglykämische Wirkung: KU., KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 26; *C.* **1928** I, 2843.

1.1'-Hexamethylen-di-biguanid $C_{10}H_{24}N_{10} = [NH:C(NH_2)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2-]_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus S-Äthyl-N-guanyl-isothioharnstoff-hydrobromid und Hexamethylendiamin in Wasser (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1404). — $C_{10}H_{24}N_{10} + 2H_2SO_4$. Sintert bei 195°, zersetzt sich bei 205—210°. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aceton. Wirkung auf den Blutzucker bei Kaninchen und Hunden: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 299; *C.* **1929** II, 1938.

Hexamethylen-di-isocyanat $C_8H_{12}O_2N_2 = OC:N\cdot[CH_2]_6\cdot N:CO$. *B.* Beim längeren Kochen von Korksäurediazid in trocknem Äther (F. SCHMIDT, *B.* **55**, 1587). — Öl von erstickendem Geruch. Kp: 255°. — Wird von kaltem Wasser nicht merklich angegriffen; beim Kochen mit Wasser wird CO_2 abgespalten und es entsteht N.N'-Hexamethylen-harnstoff (Syst. Nr. 3557). Liefert beim Erwärmen mit Alkohol Hexamethylendiurethan. Gibt beim Kochen mit starker Salzsäure unter Abspaltung von CO_2 Hexamethylendiamin; bei längerem Kochen entsteht daneben wenig Hexamethylenimin (Syst. Nr. 3040).

2. ***2.3-Diamino-2.3-dimethyl-butan, α.α.α'.α'-Tetramethyl-äthylendiamin*** $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2C(NH_2)\cdot C(NH_2)(CH_3)_2$.

2.3-Bis-dimethylamino-2.3-dimethyl-butan, Oktamethyl-äthylendiamin $C_{10}H_{24}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Dimethylamino-isobutyronitril bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid in Äther (VELGHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 305; *C.* **1926** I, 875). — Kp_{767}: 149°.

8. Diamine $C_8H_{20}N_2$.

1. ***1.8-Diamino-octan, Oktamethylendiamin*** $C_8H_{20}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_8\cdot NH_2$ (H 271). *B.* Durch Reduktion von Korksäuredinitril mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **46** [1913], 230). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf 1.8-Diphthalimido-octan und nachfolgender Hydrolyse mit Säure (MANSKE, *Am. Soc.* **51**, 1203). — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl$. F: 284° (Zers.) (KUMAGAI, Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 274; *C.* **1929** I, 1440).

N.N'-Dicarbomethoxy-oktamethylendiamin, Oktamethylen-bis-carbamidsäuremethylester $C_{12}H_{24}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 230° 1.8-Diphthalimido-octan (MANSKE, *Am. Soc.* **51**, 1202).

1.8-Diguanidino-octan, N.N'-Diguanyl-oktamethylendiamin, Oktamethylendiguanidin $C_{10}H_{24}N_6 = HN{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot C(NH_2){:}NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Salze des Oktamethylendiguanidins entstehen aus Oktamethylendiamin durch Einw. von S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid in Alkohol (KUMAGAI, Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 274; *C.* **1929** I, 1440) oder von S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat in Wasser (BISCHOFF, *J. biol. Chem.* **80**, 351). — $C_{10}H_{24}N_6 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 176,5° (KU., Mitarb.). Physiologische Wirkung: B., SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 333, 340; KU., Mitarb. — $C_{10}H_{24}N_6 + H_2SO_4$. Krystalle (B.). — Chloroaurat. Krystalle (aus Wasser). F: 143—144° (B.). — Chloroplatinat. F: 214—216° (B.). — Pikrat. F: 205° bis 206,5° (B.).

2. ***3.4-Diamino-3.4-dimethyl-hexan, α.α'-Dimethyl-α.α'-diäthyl-äthylendiamin*** $C_8H_{20}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

3.4-Bis-dimethylamino-3.4-dimethyl-hexan, N.N.N'.N'.α.α'-Hexamethyl-α.α'-diäthyl-äthylendiamin $C_{12}H_{28}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 265; *C.* **1926** I, 875. — Kp_{760}: 171—175°.

3. ***1.4¹-Diamino-3.4-dimethyl-hexan, 1.5-Diamino-3-methyl-2-äthyl-pentan, γ-Methyl-β-äthyl-pentamethylendiamin*** $C_8H_{20}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-pentan-dicarbonsäure-(1.3)-dinitril mit Natrium in absol. Alkohol (DE MONTMOLLIN, MARTENET, *Helv.* **12**, 608). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 100—103°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Das Dihydrochlorid liefert bei der trocknen Destillation 4-Methyl-3-äthyl-piperidin.

9. **1.10-Diamino-decan, Dekamethylendiamin** $C_{10}H_{24}N_2 = H_2N \cdot [CH_2]_{10} \cdot NH_2$ (H 273). — $C_{10}H_{24}N_2 + 2HCl$. Krystalle. F: 309—310° (KUMAGAI, Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 273; *C.* **1929** I, 1440).

N.N'-Diguanyl-dekamethylendiamin, Dekamethylendiguanidin, Synthalin $C_{12}H_{28}N_6 = HN{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_{10} \cdot NH \cdot C(NH_2){:}NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Dekamethylendiamin und S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid in Alkohol (KUMAGAI, Mitarb., *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **9**, 274; *C.* **1929** I, 1440); in analoger Weise erhält man das Sulfat durch Erhitzen von Dekamethylendiamin mit S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D. R. P. 466879; *C.* **1928** II, 2597; *Frdl.* **16**, 2511). — Über das physiologische Verhalten von Dekamethylendiguanidin vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1255; P. WOLFF, *Ar.* **1928**, 238, 243; KU., KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 26; *C.* **1928** I, 2843; BLATHERWICK, SAHYUN, HILL, *J. biol. Chem.* **75**, 672; BISCHOFF, BL., S., *J. biol. Chem.* **77**, 468; RATHERY, KOURILSKY, GIBERT, *C. r. Soc. Biol.* **99**, 285; *C.* **1928** II, 2034; VARELA, COLLAGO, RUBINO, *C. r. Soc. Biol.* **99**, 1441; *C.* **1929** I, 770; bei Kaninchen: BI., S., LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 333, 340, 344; KLEIN, WEISS, *Endokrinologie* **1**, 321; *C.* **1929** II, 1174. — $C_{12}H_{28}N_6 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol + Äther). F: 193° (KU., Mitarb.), 199—200° (SCH.-K.). — Nitrat. Nadeln F: 150—151° (SCH.-K.). — Chloroaurat. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 153° (unkorr.) (BISCHOFF, BLATHERWICK, SAHYUN, *J. biol. Chem.* **77**, 470). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. F: 211° (unkorr.) (BI., BL., S.). — Pikrat. F: 191,5—193° (unkorr.) (BI., BL., S.).

Bis-[ω-methyl-guanidino]-decan, N.N'-Bis-methylguanyl-dekamethylendiamin, Dekamethylen-bis-methylguanidin $C_{14}H_{32}N_6 = CH_3 \cdot N{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_{10} \cdot NH \cdot C(NH_2){:}N \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Kondensation von Dekamethylendiamin mit S.N-Dimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid in konzentrierter alkoholischer Lösung bei 40—45° (Schering-Kahlbaum A.G., D. R. P. 481925; *C.* **1929** II, 2937; *Frdl.* **16**, 2512). — Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 140—142°.

1.1'-Dekamethylen-di-biguanid $C_{14}H_{32}N_{10} = \{NH : C(NH_2) \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot [CH_2]_5-\}_2$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus S-Äthyl-N-guanyl-isothioharnstoff-hydrobromid und Dekamethylendiamin in Wasser (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1405). — $C_{14}H_{32}N_{10} + H_2SO_4$. Nadeln. Schmilzt bei 115° und zersetzt sich bei 122°. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aceton. — Wirkung auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 299; *C.* **1929** II, 1938.

10. 1.12-Diamino-dodecan, Dodekamethylendiamin $C_{12}H_{28}N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_{12}\cdot NH_2$.

N.N'-Diguanyl-dodekamethylendiamin, Dodekamethylendiguanidin (Neosynthalin = Synthalin B) $C_{14}H_{32}N_6 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot[CH_2]_{12}\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$. Physiologische Wirkung: BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 333, 340; FRANK, NOTHMANN, WAGNER, *Klin. Wschr.* **7**, 1996; *C.* **1928** II, 2483. — Chloroaurat. F: 117° (BI., BLATHERWICK, S., *J. biol. Chem.* **77**, 470). — $C_{14}H_{32}N_6 + H_2PtCl_6$ (BI., S., L., *J. biol. Chem.* **81**, 347). F: 206° (BI., BL., S.). — Pikrat. F: 190° (BI., BL., S.).

11. 1.18-Diamino-3.7.12.16-tetramethyl-n-octadecan, Bixamin $C_{22}H_{48}N_2 = \{H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2-\}_2$. Zur Konstitution vgl. KARRER, Mitarb., *Helv.* **15** [1932], 1219, 1403. — *B.* Beim Erhitzen von Perhydro-norbixin (E II **2**, 630) mit Thionylchlorid unter Feuchtigkeitsabschluß auf 80° und nachfolgenden Erhitzen des Dichlorids mit Natriumazid erst in Benzol, dann unter Zusatz von konz. Salzsäure auf 90° (NAEGELI, LENDORFF, *Helv.* **12**, 895). — Braunes Öl. — Liefert beim Acetylieren oder Benzoylieren ölige Produkte; mit 4-Nitro-benzoylchlorid erhält man eine feste Verbindung (N., L.). — $C_{22}H_{48}N_2 + 2HCl$. Gelbliches Pulver. Sintert bei 147° (N., L.). Ist in trocknem Zustand luftbeständig. Leicht löslich in Alkohol (tiefbraun) und Wasser, schwer in Äther und Aceton. Leicht löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, schwer in kalter konzentrierter Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird beim Eindampfen zersetzt (N., L.). — Doppelsalze mit Kupfer(II)-, Cadmium- und Quecksilber(II)-chlorid: N. L. — $C_{22}H_{48}N_2 + 2HAuCl_4$. Gelbes Produkt. Zersetzt sich oberhalb 65—70° (N., L.). — $C_{22}H_{48}N_2 + H_2PtCl_6$. Hellgelber käsiger Niederschlag. Verfärbt sich bei ca. 208° unter Sinterung (N., L.). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Ist beständig gegen heiße rauchende Salpetersäure. — Pikrat. Grünlichgelb. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser (N., L.).

2. Diamine $C_nH_{2n+2}N_2$.

1. 1.2-Diamino-äthen, α.β-Diamino-äthylen, Vinylendiamin $C_2H_6N_2 = H_2N\cdot CH:CH\cdot NH_2$.

α.β-Bis-isovaleramino-äthylen, N.N'-Vinylen-bis-isovaleramid $C_{12}H_{22}O_2N_2 = C_4H_9\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_9$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Imidazol mit Isovalerylchlorid und Kalilauge unter Kühlung (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **54**, 2748). — Halbweiche Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

α.β-Bis-äthoxalylamino-äthylen, Vinylen-bis-oxamidsäureäthylester $C_{10}H_{14}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [Imidazolyl-(2)]-magnesiumbromid mit Oxalsäure-äthylester-chlorid auf dem Wasserbad (ODDO, MINGOIA, *G.* **58**, 594). — Gelbes Öl. $Kp_{5,2}$: 115—117°.

Vinylen-bis-malonamidsäureäthylester $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [Imidazolyl-(2)]-magnesiumbromid mit Malonsäure-äthylester-chlorid (ODDO, MINGOIA, *G.* **58**, 595). — Gelbliches Öl.

2. 1.4-Diamino-buten-(2) $C_4H_{10}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot NH_2$.

1.4-Bis-dimethylamino-buten-(2) $C_8H_{18}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 273, E I 423). Liefert in äther. Lösung bei Einw. von Bromcyan 1.4-Dibrom-buten-(2), Dimethylcyanamid und eine Verbindung $Br\cdot(CH_3)_2N{<}{\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH=CH\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH=CH\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}N(CH_3)_2Br$ (?) (Syst. Nr. 3468) (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3553).

Bis-hydroxymethylat des 1.4-Bis-dimethylamino-butens-(2) $C_{10}H_{26}O_2N_2 = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (E I 424). *B.* Das Dibromid entsteht aus 1.4-Dibrom-buten-(2) oder aus 3.4-Dibrom-buten-(1) und Trimethylamin in Benzol (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3546). — $C_{10}H_{24}N_2Br_2$. F: 295—300°. Hygroskopisch. — Chloroplatinat. Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 246°. Leicht löslich in Wasser.

3. 1.4-Diamino-2.3-dimethyl-buten-(2) $C_6H_{14}N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

1.4-Bis-dimethylamino-2.3-dimethyl-buten-(2) $C_{10}H_{22}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Dihydrobromid entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Dimethylamin auf 1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2) (MACALLUM, WHITBY, *Trans. roy. Soc. Canada* [3] **22** III, 35; *C.* **1929** I, 502). — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HAuCl_4$. F: 188—189°.

3. Diamine $C_nH_{2n}N_2$.

1.4-Diamino-2-methyl-butadien-(1.3) $C_5H_{10}N_2 = H_2N \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot NH_2$.

1.4-Bis-[carbomethoxy-amino]-2-methyl-butadien-(1.3), α.ω-Bis-[carbomethoxy-amino]-isopren („Isoprendiurethan") $C_9H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1.4-Bis-carbomethoxyimino-2-methyl-butan, S. 19.

C. Triamine.

Triamine $C_nH_{2n+5}N_3$.

1. **1.2.3-Triamino-propan** $C_3H_{11}N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 274). *B.* Aus α.α'-Bis-acetamino-acetoxim beim Behandeln mit Natriumamalgam in Essigsäure und nachfolgenden Verseifen oder besser beim Behandeln mit Aluminiumamalgam und Alkohol bei 45° und nachfolgenden Kochen mit Salzsäure (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 86; *C.* **1925** I, 1175; *C. r.* **178**, 2086). — Kp_{15}: 105—110° (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 87).

Salze des 1.2.3-Triamino-propans.

Bezüglich der Anordnung der Salze vgl. den Artikel Äthylendiamin (E I **4**, 399). In den folgenden Formeln ist für $C_3H_{11}N_3$ meist die Abkürzung „tpn" gebraucht.

$C_3H_{11}N_3 + 3HBr + H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 307—310° (Zers.) (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 86; *C.* **1925** I, 1175; *C. r.* **178**, 2086). — $C_3H_{11}N_3 + 2HCl + HI$. Krystalle (aus Wasser). F: 303—304° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (M., P., *Soc.* **1926**, 2681). — $C_3H_{11}N_3 + 3C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 173—174° (Zers.) (M., *Soc.* **1928**, 898). Schwer löslich in kaltem Wasser.

[Tetrakis-(1.2.3-triamino-propan)-trikupfer(II)]-jodid $[Cu_3tpn_4]I_6$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Kupfersulfat-Lösung auf 1.2.3-Triamino-propan-trihydrochlorid in 15%iger Natronlauge und folgende Behandlung mit Kaliumjodid-Lösung (MANN, *Soc.* **1926**, 2685). Schieferblaues Pulver. F: 236—237° (Zers.). — $[Cu_3tpn_4](SCN)_6$. Tiefviolette Krystalle. F: 184—185° (Zers.) (M.). — [Bis-(1.2.3-triamino-propan-hydrobromid)-kupfer(II)]-bromid $[Cu(tpn + HBr)_2]Br_2 + 2H_2O$ [1]). *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Silbernitrat-Lösung und von Natriumbromid-Lösung auf das Salz $[Cu(tpn + HSCN)_2](SCN)_2$ (s. u.) (M.). Tiefviolette Krystalle. — $[Cu(tpn + HSCN)_2](SCN)_2$ [1]). *B.* Durch aufeinanderfolgende Behandlung von 1.2.3-Triamino-propan-trihydrochlorid mit Kupfersulfat-Lösung in verd. Natronlauge und mit wäßr. Kaliumrhodanid-Lösung in Gegenwart von Essigsäure (M.). Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 174—175° (Zers.). — [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-zink]-jodid $[Zntpn_2]I_2$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 255—270° (M., *Soc.* **1929**, 656). — [Tetrakis-(1.2.3-triamino-propan)-tricadmium]-bromid $[Cd_3tpn_4]Br_6 + 3H_2O$. Krystalle. Gibt bei Einw. von siedendem Wasser das Salz [CdBrtpn]Br (s. u.) (M., *Soc.* **1929**, 656). — $[Cd_3tpn_4]I_6$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., *Soc.* **1929**, 656). Geht beim Kochen mit Wasser in das Salz [CdItpn]I (s. u.) über. — [Bromo-1.2.3-triamino-propan-cadmium]-bromid [CdBrtpn]Br. Krystalle. F: 221—223° (Zers.) (M., *Soc.* **1929**, 656). — [CdItpn]I. Krystalle. F: 210—213° (M., *Soc.* **1929**, 656). Schwer löslich in siedendem Wasser. — [Cd(SCN)tpn]SCN. Krystalle (aus Wasser). F: 201° bis 202° (Zers.) (M., *Soc.* **1929**, 656). Schwer löslich in siedendem Wasser. — Dithiocyanato-(1.2.3-triamino-propan-hydrochlorid)-cadmium $[Cd(SCN)_2(tpn + HCl)]$ [1]). Krystalle (aus Wasser). F: 150—154° (Zers.) (M., *Soc.* **1929**, 656). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Beim Aufbewahren an der Luft entweicht Chlorwasserstoff.

Salze des [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-kobalt(III)]-hydroxyds $[Cotpn_2](OH)_3$. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 58: Kobalt, Teil B [Berlin 1930], S. 84. — Zur Konfiguration vgl. MANN, POPE, *Soc.* **1926**, 2675, 2679; M., P., *J. Soc. chem. Ind.* **44** [1925], 834; *C.* **1925** II, 2041. — Chlorid $[Cotpn_2]Cl_3$. Inaktive Form. *B.* Aus $[Co(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$ oder $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ und 1.2.3-Triamino-propan in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (M., P., *Soc.* **1926**, 2678). Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Wird bei 300° dunkel; F: 312—314° (Zers.) (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 90; *C.* **1925** I, 1175). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Rechtsdrehende Form.

---

[1]) Komplex gebundenes 1.2.3-Triamino-propan, das im allgemeinen 3 Nebenvalenzen des Zentralatoms beansprucht, kann bei Salzbildung einer Amingruppe nur noch 2 Nebenvalenzen des Zentralatoms absättigen (vgl. MANN, *Soc.* **1927**, 1224).

B. Aus rechtsdrehendem [Cotpn$_2$]($C_{10}H_{15}O\cdot SO_3$)$_3$ (s. u.) und Calciumchlorid-Lösung (M., P., *Soc.* **1926**, 2678). $[\alpha]_{578}$: +3,6° (Wasser; p = 3); +2,7 (Wasser; p = 5,4). — Jodid [Cotpn$_2$]I_3. Orangebraune Nadeln (aus Wasser). Verändert sich nicht bis 320° (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 90; *C.* **1925** I, 1175). Unlöslich in Alkohol. — Rhodanid [Cotpn$_2$](SCN)$_3$. Bräunliche Prismen (aus Wasser). F: 286—288° (Zers.) (M., P., *Soc.* **1926**, 2678). — [d-Campher]-β-sulfonat [Cotpn$_2$]($C_{10}H_{15}O\cdot SO_3$)$_3$. Orangegelbe Krystalle mit $1C_2H_5OH$ (aus Alkohol). Sintert alkoholfrei bei 265°; F: 285—286° (Zers.) (M., P., *Soc.* **1926**, 2678). Hygroskopisch. $[\alpha]_{578}$: +17,4° (Wasser; p = 3). Liefert beim Behandeln mit Calciumchlorid-Lösung und nachfolgenden Fällen mit viel Alkohol ein schwach rechtsdrehendes [Cotpn$_2$]Cl_3 (s. S. 714). — [l-Campher]-β-sulfonat [Cotpn$_2$]($C_{10}H_{15}O\cdot SO_3$)$_3$. Schrumpft bei 265° und schmilzt bei 287—288° (Zers.) (M., P., *Soc.* **1926**, 2679). $[\alpha]_{578}$: —17,4° (Wasser; p = 3). Liefert mit wäßr. Calciumchlorid-Lösung inaktives [Cotpn$_2$]Cl_3 (s. S. 714). — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat [Cotpn$_2$]($C_{10}H_{14}BrO\cdot SO_3$)$_3$. Krystalle (aus Wasser) mit 5 H_2O (M, P., *Soc.* **1926**, 2680). Geht beim Trocknen über Calciumchlorid in das Dihydrat über. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 266—267° (Zers.). $[\alpha]_{578}$: +75,3° (Wasser; p = 3). Liefert mit Calciumchlorid-Lösung inaktives [Cotpn$_2$]Cl_3 (s. S. 714). — d-Campher-α-nitronat [Cotpn$_2$]($C_{10}H_{14}O\cdot NO_2$)$_3$. Gelbe Schuppen (aus Wasser). F: 242—245° (Zers.) (M., P., *Soc.* **1926**, 2680). — Chloroplateat [Cotpn$_2$]$_2$[$PtCl_6$]$_3$. Vgl. darüber S. 716. — [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-nickel(II)]-hydroxyd. Jodid [Nitpn$_2$]I_2. *B.* Aus einer Lösung von 1.2.3-Triamino-propan-hydrochlorid in 33%iger Natronlauge und einer heißen alkoholischen Lösung von Nickel-bernsteinsäureimid durch Einw. von Kaliumjodid-Lösung auf das Reaktionsgemisch (M., P., *Soc.* **1926**, 2680). Rote Krystalle (aus Wasser). Dunkelt bei ca. 290°; schmilzt nicht bis 300°. — Sulfat [Nitpn$_2$]SO_4. Tiefrote Krystalle mit 5H_2O. Verliert das Krystallwasser im Vakuum bei 90°. Schmilzt nicht bis 300° (M., P., *Soc.* **1926**, 2680).

Salze des [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-rhodium(III)]-hydroxyds [Rhtpn$_2$](OH)$_3$. Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 64: Rhodium [Berlin 1938], S. 128. — Zur Konfiguration vgl. MANN, POPE, *Soc.* **1926**, 2675. — Chlorid [Rhtpn$_2$]Cl_3 (P., M., *C. r.* **178**, 2086). — Jodid [Rhtpn$_2$]I_3. Cremefarbene Krystalle (aus Wasser). Verändert sich nicht bis 300° (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 91; *C.* **1925** I, 1175). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Hexachlororhodat [Rhtpn$_2$][$RhCl_6$] + 4H_2O. Rötlichgraues amorphes Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Verändert sich nicht bis 310° (M., P.). — Chloroplateat. [Rhtpn$_2$]$_2$[$PtCl_6$]$_3$ + 4H_2O. Vgl. darüber S. 716. — $C_3H_{11}N_3 + 3HCl + RhCl_3 + 2H_2O$. Rote Krystalle. Schmilzt nicht bis 310° (M., P.). — Dichloro-(1.2.3-triamino-propan-hydrochlorid)-palladium(II) [$PdCl_2$(tpn + HCl)][1]). *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Triamino-propan-trihydrochlorid mit Ammoniumpalladium(II)-chlorid in Wasser (M., *Soc.* **1928**, 897). Goldbraune Krystalle (aus Wasser). F: 279—280° (Zers.). Unbeständig in heißer wäßriger Lösung. — [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-palladium(II)]-jodid [Pdtpn$_2$]I_2. Krystallpulver (aus Wasser). F: 230° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser (M., *Soc.* **1929**, 656). — [Pd(tpn + HSCN)$_2$](SCN)$_2$ [1]). Krystallpulver (aus Wasser). F: 166—168° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (M., *Soc.* **1929**, 656).

Komplexe Platinsalze. Über die Konfiguration optisch spaltbarer Platinsalze vgl. MANN, *Soc.* **1927**, 1224; **1928**, 890. — Salze des [Bis-(1.2.3-triamino-propan)-platin(II)]-hydroxyds [Pttpn$_2$](OH)$_2$. Bromid [Pttpn$_2$]Br_2. *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Triamino-propan mit Kaliumchloroplatinit und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumbromid-Lösung (M., *Soc.* **1928**, 897). Krystalle (aus Wasser). F: 270—271° (Zers.). Löslicher als das Jodid. — Jodid [Pttpn$_2$]I_2. Die Bildung erfolgt analog der des Bromids (M., *Soc.* **1928**, 897). Krystalle (aus Wasser). F: 266—267° (Zers.). — Pikrat [Pttpn$_2$]($O\cdot C_6H_2O_6N_3$)$_2$. *B.* Aus [Pttpn$_2$]Br_2 und überschüssiger Pikrinsäure in Wasser (M., *Soc.* **1928**, 897). Gelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. — Salze vom Typus [Pt(tpn + HAc)$_2$]Ac_2 [1]): [Pt(tpn + HSCN)$_2$](SCN)$_2$ (HAc = HSCN). *B.* Beim Kochen von 1.2.3-Triamino-propan mit Kaliumchloroplatinit und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumrhodanid in Essigsäure (M., *Soc.* **1928**, 896). Krystalle (aus Wasser). F: 177° bis 178°. Leicht löslich in Wasser. — [Pt(tpn + $C_{10}H_{14}BrO\cdot SO_3H$)$_2$]($C_{10}H_{14}BrO\cdot SO_3$)$_2$ + 3H_2O. (HAc = α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure). *B.* Beim Behandeln von [Pt(tpn + HSCN)$_2$](SCN)$_2$ (s. o.) mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber (M., *Soc.* **1928**, 897). Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]^{15}_{546,1}$: +80,1° (Wasser; c = 0,5). — [Chloro-1.2.3-triamino-propan-platin(II)]-chlorid [PtCltpn]Cl. *B.* Beim Behandeln von Dichloro-(1.2.3-triamino-propan-hydrochlorid)-platin-(II) (s. u.) mit Ammoniak (M., *Soc.* **1928**, 891, 896). Gelbe Krystalle. F: 282—283° (Zers.). — Salze vom Typus [$PtCl_2$(tpn + HAc)][1]): [$PtCl_2$(tpn + HCl)] (HAc = HCl). — Inaktives Salz. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von 1.2.3-Triamino-propan-trihydrochlorid mit Kaliumchloroplatinit in Wasser (MANN, *Soc.* **1928**, 894). Blaßgelbe

[1]) Vgl. S. 714 Anm.

Krystalle (aus Wasser) mit 1 Mol H_2O. Schwärzt sich bei 280°. F: 290—291° (Zers.). — Rechtsdrehendes Salz. *B.* Beim Behandeln des Salzes [$PtCl_2$(tpn + HAc)] + H_2O (HAc = α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure) mit Calciumchlorid in Wasser (M., *Soc.* **1928**, 895). Krystalle. $[\alpha]_{546,1}^{15}$: +49,7° (Wasser; c = 1). — Linksdrehendes Salz. *B.* Analog dem rechtsdrehenden Salz unter Verwendung des linksdrehenden α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure-salzes (M., *Soc.* **1928**, 895). Blaßgelbe Krystalle. $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —49,1° (Wasser; c = 1,3). — [$PtCl_2$(tpn + $C_2H_2O_4$)] (HAc = Oxalsäure). *B.* Beim Behandeln von [$PtCl_2$ (tpn + HCl)] (s. S. 715) mit Oxalsäure in Wasser (M.). Orangefarbene Krystalle mit Wasser (aus Wasser). Schmilzt bei 216—217° (Zers.) unter vorhergehender Schwärzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. — [$PtCl_2$(tpn + $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$)] + H_2O (HAc = α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure). *B.* Beim Kochen von inakt. Dichloro-(1.2.3-triamino-propan-hydrochlorid)-platin(II) mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Silber in Wasser (M., *Soc.* **1928**, 895). Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_{546,1}^{15}$: +76,2° (Wasser; c = 0,6). — [$PtCl_2$(tpn + $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$)] + H_2O (HAc = α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure). *B.* Beim Behandeln von inakt. Dichloro-(1.2.3-triamino-propan-hydrochlorid)-platin-(II) mit dem Ammoniumsalz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure in Wasser (M.). Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —76,5° (Wasser; c = 0,5). — [Trichloro-1.2.3-triamino-propan-platin(IV)]-chlorid [$PtCl_3$tpn]Cl. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Ammoniak (D: 0,966) oder von Äthylendiamin auf [$PtCl_4$(tpn + HCl)] (s. u.) (M., *Soc.* **1927**, 1231). Gelbe Krystalle. Dunkelt bei ca. 210°. F: 242—243° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — [Chloro-oxalato-1.2.3-triamino-propan-platin(IV)]-chlorid [$PtCl(C_2O_4)$tpn]Cl. *B.* Aus [$PtCl_4$(tpn + HCl)] (s. u.) und wäßr. Oxalsäure bei nachfolgendem Erhitzen (M., *Soc.* **1927**, 1232). Blaßbräunlichgelbes mikrokrystallines Pulver (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 200—210° unter Rauchentwicklung und Bildung einer schwarzen Masse. Leicht löslich in heißem Wasser. — Salze vom Typus [$PtCl_4$(tpn + HAc)] oder [$PtBr_4$(tpn + HAc)] [1]): [$PtCl_4$ (tpn + HCl)] (HAc = HCl). Inaktives Salz. Gelbe Krystalle (aus Wasser) mit 1 Mol H_2O. Verliert bei 100° im Vakuum das Krystallwasser (MANN, *Soc.* **1926**, 2687; M., *Soc.* **1927**, 1227). Das wasserfreie Produkt dunkelt bei ca. 255° und schmilzt bei 273—274° (Zers.). Die wäßr. Lösung liefert mit Kaliumrhodanid $K_2[Pt(SCN)_6]$. — Rechtsdrehendes Salz. *B.* Aus der rechtsdrehenden Form von [$PtCl_4$(tpn + HAc)] (HAc = [l-Campher]-β-sulfonsäure) (s. u.) beim Behandeln mit kalter, konzentrierter, wäßriger Calciumchlorid-Lösung (M., *Soc.* **1927**, 1230; M., P., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 152; *Nature* **119**, 351; *C.* **1927** I, 2185). Krystalle. Dunkelt bei 260—265°. F: 277—278° (Zers.). $[\alpha]_{578}^{15}$: +93,2°; $[\alpha]_{546,1}^{15}$: +108° (Wasser; p = 1,6). — Linksdrehendes Salz. *B.* Aus der rechtsdrehenden Form von [$PtCl_4$(tpn + HAc)] (HAc = [d-Campher]-β-sulfonsäure) (s. u.) beim Behandeln mit konzentrierter wäßriger Calciumchlorid-Lösung in der Kälte (M., *Soc.* **1927**, 1229; M., P., *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 152; *Nature* **119**, 351; *C.* **1927** I, 2185). Krystalle. Dunkelt bei 260° bis 265°. F: 277—278° (Zers.). $[\alpha]_{578}^{15}$: —93,1° (Wasser; p = 1,4); $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —108,4° (Wasser; p = 1,4). — [$PtBr_4$(tpn + HCl)] + H_2O (HAc = HCl). Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). Dunkelt bei ca. 245° und schmilzt bei 262—263° (Zers.) (M., *Soc.* **1926**, 2687). — [$PtCl_4$(tpn + $C_2H_2O_4$)] (HAc = $C_2H_2O_4$). Blaßgelbes Pulver. F: 248—251° (Zers.) (M., *Soc.* **1927**, 1231). — [$PtCl_4$tpn + HAc] (HAc = [d-Campher]-β-sulfonsäure). — Rechtsdrehende Form. Orangefarbene Prismen. Wurde optisch nicht ganz rein erhalten (MANN, *Soc.* **1927**, 1228). $[\alpha]_{546,1}^{15}$: +49,0° (Wasser; p = 1,6). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Linksdrehende Form. Blaßgelbes Pulver (aus Wasser), das bei 260° dunkelt und zwischen 270° und 285° schmilzt (M.). $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —63,7° (Wasser; p = 1,35); —62,7° (Wasser; p = 1), —61,9° (Wasser; p = 1,2). Schwer löslich in kaltem Wasser. — (HAc = [l-Campher]-β-sulfonsäure). Rechtsdrehende Form. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_{546,1}^{15}$: +63,5° (Wasser; p = 1,4) (M, *Soc.* **1927**, 1230). — Linksdrehende Form. Wurde optisch nicht ganz rein erhalten. $[\alpha]_{546,1}^{15}$: —53,1° (Wasser; p = 1,2) (M.). — [$PtCl_4$(tpn + $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$)] (HAc = α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure). Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 271—273° (Zers.). $[\alpha]_{546,1}^{15}$: +47,0° (Wasser; p = 1,3) (M., *Soc.* **1927**, 1231). — Bis-[tetrachloro-(1.2.3-triamino-propan-hydrochlorid)-platin(IV)]-chloroplateat [$PtCl_4$(tpn + HCl)]$_2$[$PtCl_4$] + H_2O. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 290° (MANN, *Soc.* **1926**, 2687). — [$Cotpn_2]_2[PtCl_6]_3$ + 6 H_2O. Orangebraune Nadeln (aus Wasser). Wird bei 130° wasserfrei, bei 255° dunkel und schmilzt bei 270° (Zers.) (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 91; *C.* **1925** I, 1175). — $[Rhtpn_2]_2[PtCl_6]_3$ + 4 H_2O. Orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser. Die wasserfreie Verbindung wird bei 295° dunkel und schmilzt bei 328° (Zers.) (M., P., *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 91; *C.* **1925** I, 1175).

1.2.3-Tris-acetamino-propan $C_9H_{17}O_3N_3$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 1.2.3-Triamino-propan mit Natriumacetat und Acetanhydrid

1) Vgl. S. 714 Anm.

auf dem Wasserbad (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 87; *C.* **1925** I, 1175). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 200—202° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer in heißem Chloroform, unlöslich in heißem Äther, Aceton und Benzol.

2. **1.2.4-Triamino-butan** $C_4H_{13}N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Trihydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 1.2.4-Tris-isovaleramino-butan mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **54**, 2751). — $C_4H_{13}N_3 + 3HCl$. Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 209—210°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in konz. Salzsäure, fast unlöslich in absol. Alkohol. — Pikrat $C_4H_{13}N_3 + 3C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 225°.

1.2.4-Tris-isovaleramino-butan $C_{19}H_{37}O_3N_3 = C_4H_9\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_4H_9)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_4H_9$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Histamin in Wasser mit Isovalerylchlorid und Kalilauge unter Kühlung und nachfolgender Hydrierung des entstandenen 1.2.4-Tris-isovaleramino-butens-(1) in Alkohol in Gegenwart von Palladiummohr (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **54**, 2751). — Nadeln. F: 196—197°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser und Äther. [BEGER]

D. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O$.

1. **Aminoderivate des Äthanols** $C_2H_6O = C_2H_5\cdot OH$.

2-Amino-äthanol-(1), β-Amino-äthylalkohol, β-Oxy-äthylamin, Colamin, „Äthanolamin" $C_2H_7ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 274; E I 424). Literatur: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel u. New York 1940], S. 78, 154. — *B.* Beim Kochen von N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure mit Wasser (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1504). Bei der Reduktion von Glycylglycin (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **143**, 293) und von 2.5-Dioxopiperazin (GAWRILOW, *Bl.* [4] **37**, 1655) mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol. Durch Erwärmen von N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid mit ca. 20%iger Kalilauge (PUTOCHIN, *B.* **59**, 629; *C.* **1928** I, 318). Bei der Hydrolyse eines Phosphatids („Cuorin") aus Sojabohnen (LEVENE, ROLF, *J. biol. Chem.* **68**, 291). Über Bildung bei der Hydrolyse von Phosphatiden aus Menschenhirn vgl. noch GILBERT, *Bio. Z.* **124**, 213; FRÄNKEL, KARPFEN, *Bio. Z.* **157**, 423. — Zur Darstellung aus Äthylenoxyd und konz. Ammoniak nach KNORR (*B.* **30**, 910) vgl. ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 161; *C.* **1929** I, 2314. — Kp_{740}: 168,5—170° (korr.) (GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **59**, 1348); Kp_{15}: 75—78° (ABD., BR.). D_4^{22}: 1,0111; n_D^{22}: 1,4508 (PUTOCHIN, *B.* **59**, 629; *C.* **1928** I, 318). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: CASITLLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10** [1923], 643. Ist mit Glycerin in jedem Verhältnis mischbar (PARVATIKER, MCEWEN, *Soc.* **125**, 1491). Elektrolytische Dissoziatiationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,39\times 10^{-10}$ (durch potentiometrische Titration mit Salzsäure in Abwesenheit und in Gegenwart von Natriumchlorid und Magnesiumchlorid unter Berücksichtigung der Ionenaktivität ermittelt) (SIMMS, *J. phys. Chem.* **32**, 1128, 1131). Verhalten gegen verschiedene Indikatoren in wäßriger und alkoholischer Lösung: GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **59**, 1348. Depolarisierende Wirkung bei der Elektrolyse in saurer Lösung an Platinanoden: MARIE, LEJEUNE, *J. Chim. phys.* **26**, 247.

Über Acetalbildung bei der Einw. von Acetaldehyd auf β-Amino-äthylalkohol in wäßr. Lösung vgl. STREET, ADKINS, *Am. Soc.* **50**, 165. — Über das physiologische Verhalten vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1095. — Literatur über den Nachweis von β-Amino-äthylalkohol s. bei M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel u. New York 1940], S. 168. Farb- und Fällungsreaktionen mit verschiedenen Metallsalzen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], Heft 2, S. 176; *C.* **1926** II, 470. Bestimmung in Phosphatid-hydrolysaten neben Cholin durch Extraktion mit Aceton und Überführung in das Chloroaurat: LEVENE, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **43**, 356. Trennung von Cholin durch Überführung in β-Naphthalinsulfonsäure-[β-oxy-äthylamid]: FOURNEAU, GONZÁLEZ, *An. Soc. españ.* **19**, 153; *C.* **1921** IV, 454.

$C_2H_7ON + HCl$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: 75—77° (GAWRILOW, *Bl.* [4] **37**, 1655). — Phosphat $C_2H_7ON + H_3PO_4$. Schwach gelbliches, sehr hygroskopisches

Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol (GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **59**, 1349). Neutralisiert bei der Titration in wäßr. Lösung gegen Phenolphthalein 1 Mol, gegen Phenolphthalein in Gegenwart von Silbernitrat 2 Mol Alkali. — Carbonat. Vgl. darüber GR., LI., *B.* **59**, 1349. — $C_2H_7ON + HAuCl_4$. Erweicht bei 185°; F: 190—192° (unkorr.) (LEVENE, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **43**, 357). — $2C_2H_7ON + H_2PtCl_6$. F: 181—182° (GA.). — Stearat $C_2H_7ON + C_{18}H_{36}O_2$. Gelblich. Ziemlich leicht löslich in Äther, leicht in Wasser; die wäßr. Lösung zeigt Eigenschaften einer Seifenlösung (KOGANEI, *J. Biochem. Tokyo* **3**, 19, 20; *C.* **1924** I, 2711). — Salz der α.β-Distearoyl-glycerin-α'-phosphorsäure $C_2H_7ON + C_{39}H_{77}O_8P$. Kryställchen (aus Benzol bei 0°). Sintert bei 81°, schmilzt bei 177,5°, zersetzt sich bei 179,5° (GR., LI., *B.* **59**, 1349). Leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und in warmem Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Aceton; gibt mit warmem Wasser eine kolloide Lösung. Neutralisiert bei der Titration gegen Phenolphthalein 2 Mol Alkali. — Oleat $C_2H_7ON + C_{18}H_{34}O_2$. Gleicht dem Stearat (KO.). — Pikrolonat. F: 227° (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **143**, 294).

E I 424, Z. 2 v. u. statt „125°" lies „225°".

Methyl-[β-amino-äthyl]-äther, β-Methoxy-äthylamin $C_3H_9ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure mit Methanol (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1507). — Flüssigkeit. Kp_{756}: 95°. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. — $C_3H_9ON + HCl$ (bei 100° im Vakuum). Hygroskopische Krystalle. — Pikrolonat $C_3H_9ON + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 235°.

Äthyl-[β-amino-äthyl]-äther, β-Amino-diäthyläther, β-Äthoxy-äthylamin $C_4H_{11}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 275). *B.* Beim Kochen von N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure mit absol. Alkohol (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1506). — Pikrolonat. F: 204°.

[β-Amino-äthyl]-propyl-äther, β-Propyloxy-äthylamin $C_5H_{13}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure mit Propylalkohol (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1508). — Pikrolonat $C_5H_{13}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 188°.

[β-Amino-äthyl]-acetat, β-Acetoxy-äthylamin, O-Acetyl-colamin $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 275). Über das physiologische Verhalten vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1096.

Mono-[β-amino-äthyl]-sulfat, [β-Amino-äthyl]-schwefelsäure, Schwefelsäure-mono-[β-amino-äthylester] $C_2H_7O_4NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$ (H 276; E I 424). *B.* Beim Erhitzen von N-Nitroso-äthylendiamin-N-sulfonsäure mit Phenol (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1508).

Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-mono-[β-amino-äthylester], synthetisches Kephalin $C_{41}H_{82}O_8NP = (C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot O)_2C_3H_5\cdot O\cdot PO(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ [1]. *B.* Durch Erwärmen von α.β-Distearoyl-glycerin-α'-phosphorsäure oder α.α'-Distearoyl-glycerin-β-phosphorsäure mit dem Carbonat des β-Amino-äthylalkohols (GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **60**, 154, 156; vgl. G., L., *Ch. Umschau Fette* **31** [1925], 228). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Pyridin). Sintert bei 78—80°, wird bei 176° dünnflüssig, zersetzt sich oberhalb 185°. Quillt in warmem Wasser auf und bildet dann eine klare Lösung. Leicht löslich in warmem Methanol und Alkohol, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin, sehr schwer in den kalten Lösungsmitteln und in Äther, Petroläther und Aceton. Reagiert in alkoh. Lösung gegen Lackmoid neutral, gegen Phenolphthalein sauer. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure ausgeflockt. — Spaltung durch alkoh. Salzsäure: G., L., *B.* **60**, 155. Ist gegen freies Alkali sehr empfindlich.

[β-Amino-äthyl]-nitrit(?), Salpetrigsäure-[β-amino-äthylester] (?) $C_2H_6O_2N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$(?). *B.* Das Chloroplatinat entsteht neben dem Chloroplatinat des Nitrosylcholins und anderen Produkten beim Abdampfen von Cholinchloroplatinat mit Salpetersäure (D: 1,4) (WEINHAGEN, *H.* **112**, 20; *Am. Soc.* **42**, 1675). — $2C_2H_6O_2N_2 + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus Wasser). F: 207° (Zers.). Gibt mit Diphenylamin und Schwefelsäure eine blaue Färbung.

β-Methylamino-äthylalkohol, Methyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_3H_9ON = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 276). *B.* Durch Eintragen von Methylcarbamidsäure-[β-chlor-äthyl-ester]

[1]) Bei der Darstellung dieser Verbindung entsteht wahrscheinlich infolge von Umlagerungen auch bei Anwendung verschiedener Ausgangsmaterialien dasselbe Produkt; vgl. a. A. GRÜN in G. HEFTER, H. SCHÖNFELD, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. I [Wien 1936], S. 486.

in konz. Natronlauge und nachfolgendes Aufbewahren oder Erwärmen auf 90—100° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 442413; *C.* **1927** II, 636; *Frdl.* **15**, 1703; SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 144). — Kp_{760}: 155—156°; Kp_{12}: 64—65° (SCH., P., R.); Kp_{750}: 159° (Chem. Fabr. SCHERING).

[β-Methylamino-äthyl]-acetat, Methyl-[β-acetoxy-äthyl]-amin, O-Acetyl-N-methyl-colamin $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus [β-Chlor-äthyl]-acetat und Methylamin (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D. R. P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515). — Physiologisches Verhalten: RAWITA-WITANOWSKI, *Ber. Physiol.* **32** [1925], 675. — Hydrochlorid. Hygroskopisches Krystallpulver (SCH.-K. A.G.).

β-Dimethylamino-äthylalkohol, Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-amin $C_4H_{11}ON = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 276; E I 425). *B.* Bei der thermischen Zersetzung von Cholinchlorid; wird in geringer Menge neben anderen Produkten auch bei der trocknen Destillation von freiem Cholin erhalten (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2279). Neben anderen Verbindungen bei der trocknen Destillation von Methoxy-dimethyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd (Syst. Nr. 383) (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1533). Zur Bildung aus Äthylenoxyd und Dimethylamin nach KNORR, MATTHES (*B.* **34**, 3482) vgl. HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1012, 1013. — $C_4H_{11}ON + HAuCl_4$. F: 198° (MEYER, HOPFF).

β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther, Dimethylaminoäthylglykol $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Auflösen von Natrium in einem Gemisch aus β-Dimethylamino-äthylalkohol und Xylol und Kochen des Reaktionsprodukts mit β-Chlor-äthylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 398010; *C.* **1924** II, 1399; *Frdl.* **14**, 1420). Beim Erhitzen von β-Dimethylamino-äthylalkohol mit Äthylenoxyd auf 140° im Autoklaven (B. & Co.). Aus Dimethyl-[β-chlor-äthyl]-amin und der Mononatriumverbindung des Äthylenglykols in siedendem Benzol (B. & Co.). Durch Erhitzen von β'-Chlor-β-oxy-diäthyläther mit Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 120° (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] **41**, 1051). — Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch. Kp_{15}: 95° (F., R.). Leicht löslich in Wasser und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (F., R.). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle (F., R.). — Pikrat. F: 71° (F., R., *Bl.* [4] **41**, 1416). — Pikrolonat. F: 110° (F., R., *Bl.* [4] **41**, 1051).

Äthylenglykol-[β-oxy-äthyläther]-[β-dimethylamino-äthyläther], „Dimethylaminotriäthylenalkohol" $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Äthylenglykol-[β-chlor-äthyläther]-[β-oxy-äthyläther] und Dimethylamin in Benzol im Rohr bei 120° (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] **41**, 1052). — Kp_{15}: ca. 135°. — Gibt mit Mineralsäuren ölige, hygroskopische Salze. — Pikrat. F: 45°. — Pikrolonat. F: 74—75°.

β-Acetoxy-β'-dimethylamino-diäthyläther $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther (I. G. Farbenind., D. R. P. 432803; *C.* **1926** II, 1693; *Frdl.* **15**, 1689). — Kp_{27}: 103—108°.

β-Propionyloxy-β'-dimethylamino-diäthyläther $C_9H_{19}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Aufkochen von β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther mit Propionsäureanhydrid (I. G. Farbenind., D. R. P. 432803; *C.* **1926** II, 1693; *Frdl.* **15**, 1689). — Kp_{19}: 108—110°.

[β-Dimethylamino-äthyl]-[β-oxy-β-methyl-butyl]-äther $C_9H_{21}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf das bei ca. 100° erhaltene Kondensationsprodukt aus α-Methyl-α-äthyl-äthylenoxyd und β-Chlor-äthylalkohol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] **41**, 1055). — Kp_{20}: 115°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich allmählich beim Aufbewahren. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle. — Pikrat. F: 75°.

[β-Dimethylamino-äthyl]-acetat, Dimethyl-[β-acetoxy-äthyl]-amin, O-Acetyl-N.N-dimethyl-colamin $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 277). Physiologische Wirkung: RAWITA-WITANOWSKI, *Ber. Physiol.* **32** [1925], 675.

[β.β.β-Tribrom-äthyl]-[β-dimethylamino-äthyl]-carbonat $C_7H_{12}O_3NBr_3 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CBr_3$. *B.* Bei der Einw. von β-Dimethylamino-äthylalkohol auf Chlorameisensäure-[β.β.β-tribrom-äthylester] in Benzol unter Kühlung (I. G. Farbenind., D.R.P. 491492; *C.* **1930** I, 2629; *Frdl.* **16**, 2469). — $C_7H_{12}O_3NBr_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

[β-Dimethylamino-äthyl]-nitrat (?), Salpetersäure-[β-dimethylamino-äthylester] (?) $C_4H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$(?). *B.* Das Chloroplatinat entsteht neben dem Chloroplatinat des Nitrosylcholins und anderen Produkten beim Abdampfen von Cholinchloroplatinat mit Salpetersäure (D: 1,4) (WEINHAGEN, *H.* **112**, 18; *Am. Soc.* **42**, 1673; vgl. SCHMIEDEBERG, HARNACK, *Ar. Pth.* **6** [1877], 106). — $2C_4H_{10}O_3N_2 + H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Orangerote Blättchen oder Prismen. F: 204—205° (Zers.) (W.). Gibt mit Diphenylamin und Schwefelsäure eine blaue Färbung.

Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholin $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 277; E I 425).

Vorkommen.

Literatur über Vorkommen in Pflanzen und Bildung und Zersetzung im pflanzlichen Stoffwechsel: A. WINTERSTEIN in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 1. Hälfte [Wien 1933], S. 276; über Vorkommen in Pflanzen: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 84, 85. Cholin ist in Pflanzen ziemlich allgemein verbreitet; KLEIN, ZELLER (*Österr. botan. Z.* **71** [1930], 50) fanden Cholin in freier Form in 115 Pflanzenarten aus den verschiedensten Familien; nur in den Flechten Evernia prunastri, Parmelia sulcata und P. perforata wurde kein Cholin festgestellt. Eine Zusammenstellung von Pflanzen, in denen Cholin nachgewiesen wurde, findet sich bei C. WEHMER, M. HADDERS in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 294; Literaturhinweise dazu s. in C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I [Jena 1929], Bd. II [1931]. Veränderungen des Cholingehalts beim Quellen und Keimen von Samen und Schwankungen des Cholingehalts von Blättern während der Nacht: KLEIN, ZELLER, *Österr. botan. Z.* **71**, 55, 56. — Cholin wurde ferner nachgewiesen: In Hefe (FRÄNKEL, SCHARF, *Bio. Z.* **126**, 273; VICKERY, *J. biol. Chem.* **68**, 590). In verschiedenen Pilzen (BARD, ZELLNER, *M.* **44**, 17; HARTMANN, ZELLNER, *M.* **50**, 196; FRÖSCHL, ZELLNER, *M.* **50**, 201, 203, 210). In den Sporen von Aspidium filix mas (KIESEL, *H.* **149**, 247). Im Pollen von Pinus silvestris (KIESEL, *H.* **120**, 87). Im Maispollen (ANDERSON, KULP, *J. biol. Chem.* **50**, 448; MIYAKE, *J. Biochem. Tokyo* **3**, 176; *C.* **1925** I, 677). In reifenden Roggenähren (KIESEL, *H.* **135**, 73). In Blättern und Beeren von Loranthus europaeus L. und von Viscum album L. (EINLEGER, FISCHER, ZELLNER, *M.* **44**, 283, 285, 290, 293). In Stengeln und Blättern von Alchimilla alpina L. (VOGL, *M.* **44**, 26). Im Preßsaft aus Medicago sativa (Alfalfa) (VICKERY, *J. biol. Chem.* **61**, 124; **65**, 87). In Impatiens noli tangere L. (ZELLNER, *Ar.* **1927**, 32). In den Stengeln und Blättern der Baumwollpflanze (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* **48**, 2727). In den Stengeln und Blättern des Johanniskrauts (Hypericum perforatum L.) (ZELLNER, *Ar.* **1925**, 174). In den Blättern von Epilobium angustifolium L. (= Chamaenerium angustifolium Scop.) (PÜRINGER, *M.* **44**, 257). In der Rinde von Aralia chinensis L. var. grabrescens (KUWATA, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 100; *C.* **1929** II, 1929). Im Bitterklee (Menyanthes trifoliata L.) (ZELLNER, *Ar.* **1925**, 169). In Mentha aquatica L. (GORDON, *Am. J. Pharm.* **100**, 444; *C.* **1928** II, 2078). In den Blättern von Knautia silvatica Dub. (Z., *M.* **44**, 250). In Sonchus arvensis L. (STERN, Z., *M.* **56**, 462).

Neuere Literatur über das Vorkommen in menschlichen und tierischen Organen und Körperflüssigkeiten: H. SICKEL in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 214; C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergw. Bd. II [Jena 1934], S. 64, 126, 215, 293, 302, 323, 357, 362, 406, 665; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 85, 87. Cholingehalt des Blutes bei normalen und schilddrüsenlosen Hunden: MAXIM, VASILIU, *Bio. Z.* **197**, 238. Cholingehalt des Magen-Darmkanals von Katzen und Hunden unter verschiedenen Bedingungen: v. KÜHLEWEIN, *Pflügers Arch. Physiol.* **191**, 105; *C.* **1922** I, 103; ARAI, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 390; *C.* **1923** I, 1468. In Muscularis und Mucosa des Dünndarms von Katzen und Kaninchen finden sich ungefähr gleiche Mengen Cholin (SAWASAKI, *Pflügers Arch. Physiol.* **210**, 322; *C.* **1926** I, 1220). Über den Cholingehalt des Harns bei Menschen, Hunden und Kaninchen unter verschiedenen Bedingungen vgl. KLEE, PETROPULIADES, *Ar. Pth.* **137**, 129; *C.* **1929** I, 1230. Cholin findet sich im menschlichen Schweiß unter normalen Bedingungen in sehr geringen Mengen; bei menstruierenden Frauen ist der Cholingehalt des Schweißes und auch des Blutserums stark erhöht (KLAUS, *Bio. Z.* **163**, 41, 46, 49; weitere Literatur s. bei L. ZUNTZ in OPPENHEIMERS Handbuch, 2. Aufl., Ergw. Bd. III, S. 323; vgl. a. SIEBURG, PATZSCHKE, *Z. exp. Med.* **36**, 324; *C.* **1924** I, 572). Cholin wurde ferner nachgewiesen: In Pferdeleber (THORPE, *Biochem. J.* **22**, 95). Im Stierhoden (MORINAKA, *H.* **124**, 264; H. MÜLLER, *Z. Biol.* **82**, 575; *C.* **1925** II, 660). In der menschlichen Plazenta (SIEVERS, *Z. Biol.* **87**, 320; **88**, 145; *C.* **1928** I, 2952; **1929** II, 439; WREDE, STRACK, BORNHOFEN, *H.* **183**, 128) und in der Rinderplazenta (W., ST., B., *H.* **183**, 131). In Frauenmilch (SILBER, *Z. Kinderheilk.* **49** [1930], 210), in Ziegenmilch (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **83**, 259; *C.* **1926** I, 695) und in Kuhmilch (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **84**, 555; *C.* **1926** II, 1157; SILBER). Veränderungen des Cholingehalts von Frauenmilch bei der Menstruation: SILBER. Freies Cholin ist in Hühnereiern nur im Dotter in geringer Menge enthalten; Veränderungen des Gehalts an freiem und gebundenem Cholin bei der Bebrütung: NAKAMURA, *H.* **177**, 37, 39; vgl. SHARPE, *Biochem. J.* **18**, 151; weitere Literatur s. bei NAKAMURA. Der Cholingehalt von Froschmuskeln nimmt bei elektrischer Reizung zu (GEIGER, LÖWI, *Bio. Z.* **127**, 174). Cholin findet sich in der Leber des Dornhais (Acanthias vulgaris) (BERLIN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **81**, 90; *C.* **1924** II, 851) und des Stachelrochens (Raja clavata) (FLÖSSNER, KUTSCHER, *Z. Biol.* **88**, 392; *C.* **1929** I, 1955). Im Fleisch des Neunauges (Petromyzon fluviatilis L.) (FL., K., *Z. Biol.* **82**, 308; *C.* **1925** I, 1217). In Maikäfern (ACKERMANN, *Z. Biol.* **71**, 200; *C.* **1920** III, 493). Im Regenwurm (Lumbricus terrestris) (ACK., KUTSCHER, *Z. Biol.* **75**, 320; *C.* **1922** III, 736; vgl. MURAYAMA,

AOYAMA, *C.* **1922** III, 928). Über Cholingehalt von Insulinpräparaten vgl. ABDERHALDEN, GELLHORN, *Pflügers Arch. Physiol.* **208** [1925], 143; MAXIM, *Ch. Z.* **52**, 711.

Bildung und Darstellung; physikalische Eigenschaften.

Cholinbildung bei der Spaltung von Lecithin durch Takadiastase im Dunkeln und im ultravioletten Licht: OYA, *Bio. Z.* **215**, 366. Cholin bildet sich bei der Spaltung von Eilecithin und von Acetylcholin durch ein im Preßsaft aus Schweinedünndarm enthaltenes Enzym (ABDERHALDEN, PAFFRATH, *Fermentf.* **8** [1924/26], 294, 301). — *Darst.* Man versetzt eine 25%ige Lösung von Trimethylamin in absol. Alkohol unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch mit 2 Tln. β-Chlor-äthylalkohol und erhitzt darnach 24 Stdn. im Rohr im siedenden Wasserbad; beim Abkühlen und beim Eindampfen der alkoh. Reaktionslösung scheidet sich Cholinchlorid aus (LE HEUX, *Ar.* **1924**, 570). Man bewahrt 11 g Äthylenoxyd, 30 g Trimethylamin und 4,5 g Wasser 1 Tag im Einschlußrohr auf, destilliert das überschüssige Trimethylamin ab und dampft im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd ein (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2279). Gewinnung aus jungen Lupinenpflanzen: KAPFHAMMER, D.R.P. 479731; *C.* **1929** II, 2263; *Frdl.* **16**, 2857. Darstellung von freiem Cholin durch Umsetzung von Cholinchlorid mit Silberoxyd: DUDLEY, *Soc.* **119**, 1260. — Sehr hygroskopische Krystallmasse (D.; MEYER, HOPFF; vgl. GRIESS, HARROW, *B.* **18** [1885], 718). Cholin-Lösungen zeigen im Ultraviolett keine selektive Absorption (GRAUBNER, *Z. exp. Med.* **63**, 539; *C.* **1929** I, 2068). Absorptionsspektrum von Cholinchlorid-Lösungen s. S. 722. Das Cholin-Kation wird aus der wäßr. Lösung des Chlorids durch Permutit vollständig aufgenommen (WHITEHORN, *J. biol. Chem.* **56**, 754).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Freies Cholin liefert bei der trocknen Destillation Trimethylamin und geringe Mengen Dimethylvinylamin, β-Dimethylamino-äthylalkohol und Äthylenglykol; Cholinchlorid zerfällt bei der Destillation in β-Dimethylamino-äthylalkohol und Methylchlorid (K. H. MEYER, HOPFF, *B.* **54**, 2279). Cholin liefert bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad Betain (GUTH, *M.* **45**, 636). Bei wiederholtem Abdampfen von Cholinchloroaurat mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad entsteht eine goldhaltige, krystallinische, in absol. Alkohol und in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 133—134° (GUTH, *M.* **45**, 635). Beim Eindampfen von Cholinchloroplatinat mit Salpetersäure (D: 1,4) (H 279; E I 426) entsteht außer dem Chloroplatinat des Cholinsalpetrigsäureesters auch Trimethylamin-chloroplatinat; daneben wurden bei einzelnen Versuchen auch die Chloroplatinate des [β-Dimethylamino-äthyl]-nitrats (?) und des [β-Amino-äthyl]-nitrits (?) und drei Chloroplatinate unbekannter Konstitution erhalten, die unter Zersetzung bei 186°, 204° und 208° schmelzen (WEINHAGEN, *H.* **112**, 15; *Am. Soc.* **42**, 1671). In geringer Ausbeute entsteht der Salpetrigsäureester des Cholins auch beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von Cholin in Chloroform (WEI., *H.* **112**, 21; *Am. Soc.* **42**, 1675). Cholinchlorid gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid das Trimethyl-[β-chlor-äthyl]-ammoniumsalz des Phosphorsäuredichlorids (S. 618), das beim Erwärmen mit Alkalilaugen in das entsprechende Chlorid übergeht (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2994; vgl. E. SCHMIDT, WAGNER, *A.* **337** [1904], 56).

Bei der Einw. von Gemischen aus Gehirn- und Leberbrei oder Muskel- und Leberbrei von Hunden oder Ratten auf Cholin in Gegenwart von Arginin oder Harnstoff entstehen Kreatin und Kreatinin (ABDERHALDEN, BUADZE, *H.* **164**, 301; A., MÖLLER, *H.* **170**, 215, 221, 225). Umwandlung in Acetylcholin durch Essigsäure in Gegenwart eines Enzyms aus Schweinedünndarm-Preßsaft: AB., PAFFRATH, *Fermentf.* **8** [1924/26], 303. Cholin wird im Organismus von Ratten und Kaninchen rasch und vollständig abgebaut (SHANKS, *J. Physiol.* **58** [1923/24], 230; daselbst auch ältere Literatur). Einfluß auf die Kreatin- und Kreatinin-Ausscheidung bei Hunden: AB., BU., *H.* **164**, 292; auf die Ausscheidung von Kreatin und anderen Harnbestandteilen bei Hunden: AOKI, *C.* **1929** II, 1176; auf den Blutzucker bei Hunden und Kaninchen: BORNSTEIN, VOGEL, *Bio. Z.* **122**, 276; DRESEL, ZEMMIN, *Bio. Z.* **139**, 463; SEO, *Bio. Z.* **163**, 272; LÁNG, VAS, *Bio. Z.* **192**, 140; UNDERHILL, PETRELLI, *J. biol. Chem.* **81**, 161.

Literatur über die physiologischen Wirkungen von Cholin: C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Bd. IX [Jena 1927], S. 494; Ergänzungsband [Jena 1930], S. 494; Ergw. Bd. II [Jena 1934], 323, 825; Ergw. Bd. III [Jena 1936], S. 1109. — E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1097—1115. — H. SICKEL in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 215. — M. VILLARET, L. JUSTIN-BESANÇON, R. CACHERA, Recherches expérimentales sur quelques esters de la choline [Paris 1934], S. 116, 124, 129, 189. — E. KAHANE, J. LÉVY, Choline-neurine [Paris 1938], S. 27. — M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 102, 131. Zur Wirkung auf den Magen-Darmkanal vgl. noch z. B. LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* **179** [1920], 177; **190**

[1921], 280, 301; v. KÜHLEWEIN, *Pflügers Arch. Physiol.* **191** [1921], 99; ARAI, *Pflügers Arch. Physiol.* **193** [1922], 359; ABDERHALDEN, PAFFRATH, *Pflügers Arch. Physiol.* **207** [1925], 228, 241; *Fermentf.* **8** [1924/26], 284, 294, 299; LA BARRE, *Ber. Physiol.* **29**, 313; *C.* **1925** I, 1628; MULINOS, *Am. J. Physiol.* **77**, 158; *C.* **1926** II, 902 sowie die zusammenfassende Abhandlung von MAGNUS, *Münch. med. Wschr.* **72** [1925], 249. Giftwirkung bei Kaninchen: DREYFUS, LUCIEN, *C. r. Soc. Biol.* **83** [1920], 482; bei Mäusen und Katzen: ARAI, *Pflügers Arch. Physiol.* **193** [1922], 389; bei Tauben: ABDERHALDEN, BUADZE, *H.* **164**, 283. Cholin verzögert oder verhindert die Koagulation von Blut (ZUNZ, LA BARRE, *C. r. Soc. Biol.* **90** [1924], 121, 655; *C.* **1924** II, 198). — Therapeutische Anwendung von Cholin bei Bewegungsstörungen des Darmkanals: MAGNUS, *Münch. med. Wschr.* **72**, 251; PARADE, *Therap. Gegenw.* **70** [1929], 158; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York **1940**], S. 152; vgl. a. WOBBE, *Ar.* **1925**, 384; WOLF, CANNEY, *C.* **1926** II, 464; HARTMAN, DOCK, *C.* **1927** I, 1216; vgl. dagegen SPATZ, WIECHMANN, *C.* **1925** I, 115.

Analytisches.

Literatur über Nachweis und Bestimmung: A. WINTERSTEIN in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 278; M. STEINER, ebenda, S. 1506; J. W. LE HEUX, Physiologische Cholinbestimmungen in E. ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 3 B, 1. Hälfte [Berlin und Wien 1938], S. 643—668; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 160, 167; vgl. a. E. WERLE in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergw. Bd. III [Jena 1936], S. 1109. — Farb- und Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4** [1925], Heft 2, S. 176; mit Metallsalzen, Phosphorwolframsäure und Tannin: KARRER, *Helv.* **4**, 83; mit Bromwasser, Jod-Kaliumjodid, Quecksilbersalzen und mit Phosphorwolframsäure: KING, *Soc.* **121**, 1752. — Mikrochemischer Nachweis als Chloroaurat und Chloroplatinat: KARRER, *Helv.* **4**, 85; mit Hilfe verschiedener Fällungsreagenzien: KLEIN, ZELLER, *Österr. botan. Z.* **71** [1930], 44.

Zur Bestimmung in Lecithinhydrolysaten als Enneajodid nach STANĚK (*H.* **46**, 280) und MALENGREAU, PRIGENT (*H.* **77**, 113) vgl. SINGER, *Bio. Z.* **179**, 435. Bestimmung im Blut durch Überführung in das Enneajodid, Zersetzen mit verd. Salpetersäure, Ausschütteln des freien Jods mit Chloroform und Titration mit Natriumthiosulfat: SHARPE, *Biochem. J.* **17**, 41. Bestimmung in Phosphatid-Hydrolysaten (neben β-Amino-äthylalkohol) durch Extraktion mit Aceton und Überführung des im Rückstand enthaltenen Cholins in das Pikrat und Chloroplatinat: LEVENE, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **43**, 356. Bestimmung auf Grund der physiologischen Wirkung von Acetylcholin s. in der oben zitierten Monographie von LE HEUX; vgl. a. GEIGER, LOEWI, *Bio. Z.* **127**, 175; HEESCH, *Pflügers Arch. Physiol.* **209**, 779; *C.* **1926** I, 742. Trennung von Cholin und Acetylcholin: BORUTTAU, CAPPENBERG, *Ar.* **259**, 42; DUDLEY, *Biochem. J.* **23**, 1071, 1073.

Salze des Cholins.

Cholinchlorid $C_5H_{14}ON\cdot Cl$. F: 247° (Zers.) (KUWATA, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 100; *C.* **1929** II, 1929). Sublimiert im Vakuum bei ca. 200° langsam ohne Zersetzung in feinen Nadeln (KLEIN, WERNER, *Österr. botan. Z.* **71** [1930], 48). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10** [1923], 639; *Bl. Acad. Méd. Belg.* [5] **6** [1926], 266. Wirkung auf die Flockung von denaturiertem Serumeiweiß: LABES, *Pflügers Arch. Physiol.* **186**, 107, 108; *C.* **1921** I, 742. Über das Polarogramm von wäßr. Cholinchlorid-Lösungen vgl. PODROUŽEK, *R.* **44**, 593. Sterilisierte Lösungen von Cholinchlorid in 0,001 n-Salzsäure sind in Ampullen aus braunem Jenaer Glas jahrelang unverändert haltbar (LE HEUX, *Ar.* **1924**, 571, 575). Reinheitsprüfung: WOBBE, *Ar.* **1925**, 384. — Monoborat $C_5H_{15}O_2N + H_3BO_3 + H_2O$. Mikrokrystallinisch. Schmilzt oberhalb 300° (Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. 479016; *Frdl.* **16**, 2861). Leicht löslich in Wasser und Alkoholen, unlöslich in Äther, Essigester, Aceton, Benzol und Toluol. Reagiert gegen Lackmus alkalisch. — Phosphat $C_5H_{14}ON\cdot PO_4H_2$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Wasser) (GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **59**, 1347). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Benzol, Äther und Petroläther. Reagiert gegen Methylorange neutral, gegen Phenolphthalein allein als einbasische, nach Zusatz von Silbernitrat als zweibasische Säure. — Dicarbonat $C_5H_{14}ON\cdot HCO_3$. Blättchen (aus Alkohol + Äther) (G., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Cholinchloroaurat $C_5H_{14}ON\cdot AuCl_4$. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 250—251° (unkorr.) (H. MÜLLER, *Z. Biol.* **82** [1925], 575). — Komplexe Quecksilber(II)-salze: $C_5H_{14}ON\cdot Cl + HgCl_2$. *B.* Beim Zufügen von heißer 5—6%iger alkoholischer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zu heißer alkoholischer Cholin-Lösung (GUTH, *M.* **45**, 633). Prismen. F: 170°. Löslich in Wasser und Aceton. Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser oder verd. Alkohol in die nachfolgende Verbindung über. — $C_5H_{14}ON\cdot Cl + 6\,HgCl_2$. F: 252° (KUWATA, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 100; *C.* **1929** II, 1929). — $C_5H_{14}ON\cdot I + 2\,HgI_2$ (?). Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Methanol und Alkohol (GUTH, *M.* **45**, 632). Wird

durch heißes Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzt. Löst sich schwer in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. — Cholinchloroplatinat $(C_5H_{14}ON)_2PtCl_6$. Zum Dimorphismus vgl. DUDLEY, *Biochem. J.* **23**, 1066. Die in der Literatur angegebenen Zersetzungspunkte liegen zwischen 210—212° (FLÖSSNER, KUTSCHER, *Z. Biol.* **82** [1925], 308) und 245° (BORUTTAU, CAPPENBERG, *Ar.* **259**, 43). Zeigt keinen piezoelektrischen Effekt (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 253; *C.* **1929** I, 1893). 100 cm³ der bei 37° gesättigten Lösung in 70%igem Alkohol enthalten 0,49 g (DUDLEY, *Biochem. J.* **23**, 1073). — Verbindung aus Cholinchloroplatinat und Acetylcholinchloroplatinat s. S. 724 bei Acetylcholin.

Stearat. Zerfließliche Blättchen (aus Alkohol bei —20°) (GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **59**, 1359). — Salz der α.β-Distearoyl-glycerin-α'-phosphorsäure $C_5H_{14}ON\cdot C_{39}H_{76}O_8P$. Krystallpulver (aus Benzol + Aceton). Sintert bei 80—81°, wird bei 187—187,5° dünnflüssig (G., L., *B.* **59**, 1347, 1348). Leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Aceton. — Pikrat. Zersetzt sich bei 231—232° (KUWATA, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 100 [japan. Teil, S. 667]; *C.* **1929** II, 1929); F: 241—242° (unkorr.) (LEVENE, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **43**, 357); schmilzt bei 248—249° (korr.); zersetzt sich von ca. 270° an (VICKERY, *J. biol. Chem.* **68**, 590).

Trimethyl-[β-äthoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholinäthyläther $C_7H_{19}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 281; E I 427). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1115.

Trimethyl-[β-vinyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Cholinvinyläther $C_7H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH:CH_2$ (H 281). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1116.

β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther-hydroxymethylat, Cholin-[β-oxy-äthyläther] $C_7H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen: Aus β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther durch Einw. von Methylbromid in Benzol, von Methyljodid in Methanol oder von Methylnitrat (BAYER & Co., D. R. P. 398010; *C.* **1924** II, 1399; *Frdl.* **14**, 1420). Durch Einw. von Trimethylamin auf den aus Äthylenoxyd und β-Jodäthylalkohol erhältlichen β'-Jod-β-oxy-diäthyläther (B. & Co.). Durch Einw. von Äthylenoxyd auf Cholinjodid (B. & Co.). — Bromid. Krystalle (aus Alkohol). F: 83—86°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Nitrat. Hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

β-Acetoxy-β'-dimethylamino-diäthyläther-hydroxymethylat, Cholin-[β-acetoxy-äthyläther] $C_9H_{21}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Die Salze entstehen: Aus β-Acetoxy-β'-dimethylamino-diäthyläther (S. 719) und Methylbromid oder Methyljodid in Benzol (I. G. Farbenind., D. R. P. 432803; *C.* **1926** II, 1693; *Frdl.* **15**, 1689). Durch Einw. von Acetylchlorid auf β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther-brommethylat, zuletzt unter Erwärmen (I. G. Farbenind.). — Bromid. Hygroskopisches Krystallpulver (aus Alkohol). F: ca. 126—128°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Jodid. Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 124°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

β-Propionyloxy-β'-dimethylamino-diäthyläther-hydroxymethylat, Cholin-[β-propionyloxy-äthyläther] $C_{10}H_{23}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. — Jodid. *B.* Aus β-Propionyloxy-β'-dimethylamino-diäthyläther (S. 719) und Methyljodid unter Kühlung (I. G. Farbenind., D. R. P. 432803; *C.* **1926** II, 1693; *Frdl.* **15**, 1689). Krystallpulver (aus Alkohol). F: 107—111°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

Trimethyl-[β-formyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Formyl-cholin $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CHO$ (E I 427). *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Cholinchlorid mit Ameisensäure (LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* **190** [1921], 292). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1116; M. VILLARET, L. JUSTIN-BESANÇON, R. CACHERA, Recherches expérimentales sur quelques esters de la choline [Paris 1934], S. 30, 77, 116. — $2C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung (LE H.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-acetoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Acetyl-cholin $C_7H_{17}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 281; E I 428). Literatur: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 91, 156, 552. — *V.* In Capsella bursa pastoris (CAPPENBERG, *C.* **1920** IV, 378; BORUTTAU, CA., *Ar.* **259**, 43; vgl. dazu DUDLEY, *Biochem. J.* **23**, 1067). — *B.* Über Bildung aus Cholin und Essigsäure unter der Einw. eines Ferments aus Schweinedünndarm-Preßsaft vgl. ABDERHALDEN, PAFFRATH, *Fermentf.* **8** [1924/26], 303. — Darstellung des Chlorids aus Cholinchlorid und Acetylchlorid: DUDLEY,

Biochem. J. **23**, 1069; des Bromids aus [β-Brom-äthyl]-acetat und Trimethylamin in Toluol: RENSHAW, BACON, *Am. Soc.* **48**, 1729. — Geschwindigkeit der Hydrolyse des Bromids durch Wasser bei 37° und p_H 7,4: R., B.

Acetylcholin wird durch ein im Preßsaft aus Schweinedünndarm enthaltenes Enzym hydrolysiert (ABDERHALDEN, PAFFRATH, *Fermentf.* **8** [1924/26], 301). Spaltung durch Froschherz-Extrakt: LOEWI, NAVRATIL, *Pflügers Arch. Physiol.* **214** [1926], 681; weitere Literatur über die enzymatische Hydrolyse s. bei M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 110. Beständigkeit von Acetylcholin im Blut: VIALE, SONCINI, *Pflügers Arch. Physiol.* **221**, 594, 596; *C.* **1929** I, 2199. Wirkung auf den Blutzucker bei Hunden und Kaninchen: BORNSTEIN, VOGEL, *Bio. Z.* **122**, 276; SEO, *Bio. Z.* **163**, 275; LÁNG, RIGÓ, *Bio. Z.* **192**, 173. Ausführliche Angaben über das physiologische Verhalten von Acetylcholin s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1117—1133; H. SICKEL in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 225; M. VILLARET, L. JUSTIN-BESANÇON, R. CACHERA, Recherches expérimentales sur quelques esters de la choline [Paris 1934], S. 44 bis 218; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 110. 133; vgl. ferner z. B. HUNT, *Am. J. Physiol.* **45** [1918], 197, 231; TESCHENDORF, *Bio. Z.* **118**, 269, 277; VOSS, *Ar. Pth.* **116**, 367; *C.* **1927** I, 484. — Trennung von Cholin: BORUTTAU, CAPPENBERG, *Ar.* **259**, 42; DUDLEY, *Biochem. J.* **23**, 1071, 1073.

Bromid $C_7H_{16}O_2N\cdot Br$. Prismen (aus Alkohol). F: 143° (korr.; Temperatursteigerung 3°/Min.) (RENSHAW, BACON, *Am. Soc.* **48**, 1729). Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren aus heißem absolutem Alkohol. — Chloroaurat $C_7H_{17}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Tafeln (aus Wasser oder 1%iger Essigsäure). F: 166—168° (DUDLEY, *Biochem. J.* **23**, 1071). — Chloroplatinat $2C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Das E I 428 unter dieser Formel beschriebene Salz ist eine Verbindung mit Cholinchloroplatinat (s. u.) (D., *Biochem. J.* **23**, 1067). Acetylcholin-chloroplatinat bildet gelbe Nadeln (aus Wasser oder 50%igem Alkohol); F: 242—244° (Zers.) (D., *Biochem. J.* **23**, 1069). 100 cm³ der bei 37° gesättigten Lösung in 70%igem Alkohol enthalten 0,51 g (D., *Biochem. J.* **23**, 1073). — Verbindung aus Cholinchloroplatinat und Acetylcholinchloroplatinat $2C_5H_{14}ON\cdot Cl + 2C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + 2PtCl_4$. Diese Zusammensetzung kommt dem von EWINS (*Biochem. J.* **8**, 48) als Acetylcholinchloroplatinat angesehenen Salz zu (D., *Biochem. J.* **23**, 1067). Orangegelbe Oktaeder (aus Wasser). F: 260° bis 261° (Zers.); in Wasser schwerer löslich als Cholinchloroplatinat und Acetylcholinchloroplatinat (D., *Biochem. J.* **23**, 1069, 1070).

Trimethyl-[β-chloracetoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Chloracetyl-cholin $C_7H_{16}O_3NCl = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Das Chloroacetat entsteht aus Cholinchlorid und Chloracetylchlorid im Rohr bei 100° (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2989). das Chlorid aus Cholinchlorid durch Einw. von Chloracetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oder von Chloressigsäureanhydrid bei 80° im Vakuum (Pharmazeut. Ind. A.G., GLAUBACH, D. R. P. 499950; *C.* **1930** II, 1575; *Frdl.* **17**, 2564). — Geschwindigkeit der Hydrolyse des Bromids bei 37° und p_H 7,8: RENSHAW, BACON, *Am. Soc.* **48**, 1730. — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1133. — Chloracetat $C_7H_{15}O_2ClN\cdot C_2H_2O_2Cl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: ca. 303° (unkorr.) (R., W., *Am. Soc.* **47**, 2989). Löslich in Alkoholen, schwer in Aceton, unlöslich in Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Verbindung des Chlorids mit Harnstoff („Cholazyl") $C_7H_{15}O_2ClN\cdot Cl + CH_4ON_2$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Methylal und Essigester (Pharm. Ind. A.G., GLAUBACH, D. R. P. 499950). Physiologische Wirkung s. in der oben zitierten Zusammenstellung von E. PFANKUCH. — Verbindung des Chlorids mit Thioharnstoff. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (Pharm. Ind. A.G., GL.).

Trimethyl-[β-propionyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Propionyl-cholin $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Cholinchlorid mit Propionsäure auf dem Sandbad oder mit Propionylchlorid im Rohr auf 100° (LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* **190** [1921], 292). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1134. — $2C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung (LE H.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-butyryloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Butyryl-cholin $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (E I 428). *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Cholinchlorid mit Buttersäure auf dem Sandbad oder mit Butyrylchlorid im Rohr auf 100° (LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* **190** [1921], 292). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I

[Berlin-Leipzig 1930], S. 1134. — $2C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung (LE H.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-isobutyryloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Isobutyryl-cholin $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. Physiologische Wirkung: M. VILLARET, L. JUSTIN-BESANÇON, R. CACHERA, Recherches expérimentales sur quelques esters de la choline [Paris 1934], S. 31, 116.

Trimethyl-[β-isovaleryloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Isovaleryl-cholin $C_{10}H_{23}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Cholinchlorid mit Isovaleriansäure auf dem Sandbad oder mit Isovalerylchlorid im Rohr auf 100° (LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* **190** [1921], 292). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1135. — $2C_{10}H_{22}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung (LE H.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-caproyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Caproyl-cholin $C_{11}H_{25}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. — Bromid $C_{11}H_{24}O_2N\cdot Br$. *B.* Aus Capronsäure-[β-brom-äthylester] und Trimethylamin in Benzol bei 100—110° im Rohr (ABDERHALDEN, PAFFRATH, SICKEL, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 247; *C.* **1925** II, 934). Krystallinisch, sehr hygroskopisch. Zersetzt sich zwischen 180° und 200°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Reagiert in wäßr. Lösung schwach sauer gegen Phenolphthalein.

Trimethyl-[β-(α-brom-isocaproyloxy)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-[α-Brom-isocaproyl]-cholin $C_{11}H_{24}O_3NBr = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Physiologisches Verhalten: HUNT, DE TAVEAU, zit. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1135.

Trimethyl-[β-palmitoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Palmitoyl-cholin $C_{21}H_{45}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$ (E I 428). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1136. — Bromid $C_{21}H_{44}O_2N\cdot Br$. Schuppen. F: 72° (ABDERHALDEN, PAFFRATH, SICKEL, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 248; *C.* **1925** II, 934). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton. Reagiert in wäßr. Lösung neutral.

Trimethyl-[β-stearoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Stearoyl-cholin $C_{23}H_{49}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$ (E I 428). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1136. — Bromid $C_{23}H_{48}O_2N\cdot Br$. Schuppen. F: 79° (ABDERHALDEN, PAFFRATH, SICKEL, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 248; *C.* **1925** II, 934). Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton. Die wäßr. Lösung reagiert neutral.

O.O-Succinyl-di-cholin $C_{14}H_{32}O_6N_2 = [(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2-]_2$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Cholinchlorid und Succinylchlorid (LE HEUX, *Pflügers Arch. Physiol.* **190** [1921], 283). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1136. — $C_{14}H_{30}O_4N_2Cl_2 + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 215° (LE H.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

O.O-Carbonyl-di-cholin $C_{11}H_{28}O_5N_2 = [(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_2CO$. — Dibromid $C_{11}H_{26}O_3N_2Br_2$. *B.* Beim Kochen von Cholinbromid mit Diäthylcarbonat in Chloroform (ABDERHALDEN, PAFFRATH, SICKEL, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 248; *C.* **1925** II, 934). Krystalle (aus Alkohol). F: 296° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

Trimethyl-[β-(methylamino-formyloxy)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Methylaminoformyl-cholin $C_7H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. — Jodid $C_7H_{17}O_2N_2\cdot I$. *B.* Durch Einw. von Methylisocyanat auf β-Dimethylamino-äthylalkohol in der Kälte und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (STEDMAN, *Biochem. J.* **23**, 23). Tafeln (aus Alkohol). F: 174°.

Milchsäurederivat des Cholins $C_{13}H_{32}O_5N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 281). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1137.

β.β'-Bis-dimethylamino-diäthyläther-bis-hydroxymethylat, Cholinanhydrid, „Cholinäther" $C_{10}H_{28}O_3N_2 = [(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2]_2O$ (E I 429). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1116.

Phosphorsäure-dimethylester-[β-dimethylamino-äthylester]-hydroxymethylat, „Dimethylphosphorsäurecholinester" $C_7H_{20}O_5NP = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(O\cdot CH_3)_2$. — Chlorid $C_7H_{19}O_4NClP$. *B.* Aus Phosphorsäure-dimethylester-[β-chlor-äthylester] und Trimethylamin in Toluol (RENSHAW, HOPKINS, *Am. Soc.* **51**, 954). Sehr hygroskopische Nadeln (aus Chloroform). F: 136,5—137° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform und Acetanhydrid, fast unlöslich in Äther, Toluol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Physiologische Wirkung: R., H.

Inneres Salz des α.β-Distearoyl-glycerin-α'-[phosphorsäure-cholinesters], Stearo-α-lecithin $C_{44}H_{88}O_8NP = (CH_3)_3\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(O)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}$ [1]. *B.* Neben nicht näher beschriebenem Cholinphosphorsäureester durch Verrühren von geschmolzenem α.β-Distearin mit 1 Mol Phosphorpentoxyd und nachfolgendes Eintragen von Cholin-dicarbonat (GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **59**, 1355; **60**, 149). — Sehr hygroskopische Blättchen (aus absol. Alkohol) oder Nadeln (aus verd. Alkohol, Methanol oder Propylalkohol). Sintert bei 80,2—80,5° (korr.) zu sehr zähflüssigen Tropfen, die bei 187° dünnflüssig werden und sich bei ca. 190° zersetzen (G., L., *B.* **59**, 1356); sintert, sehr rasch erhitzt, bei 84° (unkorr.), wird bei 199—200° dünnflüssig und zersetzt sich bei 202—204° (G., L., *B.* **60**, 150). — Löslichkeit (Gramm in 100 cm^3 Lösungsmittel) in absol. Alkohol bei —20°: 0,33, in 80%igem Alkohol bei —20°: 0,55, in Benzol bei 0°: 0,06, in Äthylacetat bei 5°: 0,03, in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: 1,58, bei —20°: 0,20; die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wird durch pflanzliche Öle und durch Vaselinöl erhöht. Quillt in kaltem Wasser langsam, in viel heißem Wasser rasch auf und wird dann gelöst; wird aus der wäßr. Lösung durch Säuren wieder gefällt. — Nimmt bei langem Aufbewahren schwachen Geruch nach Trimethylamin und saure Reaktion an. Wird durch wäßr. Salzsäure in α.β-Distearoyl-glycerin-α'-phosphorsäure und Cholinchlorid gespalten; beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure erfolgt weitere Spaltung. Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Barytlauge: G., L., *B.* **59**, 1360. — $2C_{44}H_{88}O_8NP + H_2PtCl_6$. Gelbes mikrokrystallinisches Pulver. Sintert bei 82—83°, schmilzt unter Zersetzung bei 162° (G., L., *B.* **59**, 1359). Löslich in Chloroform.

Ein aus natürlichem Lecithingemisch durch Hydrierung und nachfolgende fraktionierte Krystallisation dargestelltes Präparat (vgl. RITTER, *B.* **47** [1914], 531) ist optisch-aktiv ($[\alpha]_D$: + 5°) und zeigt im übrigen alle Eigenschaften des synthetischen Produkts (A. GRÜN in HEFTER-SCHÖNFELD, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. I [Wien 1936], S. 484).

Inneres Salz des α.α'-Distearoyl-glycerin-β-[phosphorsäure-cholinesters], Stearo-β-lecithin $C_{44}H_{88}O_8NP = (CH_3)_3\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(O)\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_2$ [1]. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus α.α'-Distearoyl-glycerin (GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **60**, 149). — Sehr hygroskopische Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). Sintert in der evakuierten Capillare bei raschem Erhitzen bei 84°, wird bei 195° dünnflüssig und zersetzt sich bei ca. 198°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Äther, niedrigsiedendem Petroläther und Aceton. Quillt unter Wasser stark und geht dann in Lösung.

Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-phosphat-bis-hydroxymethylat, Dicholinphosphat, Orthophosphorsäuredicholinester $C_{10}H_{29}O_6N_2P = [(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O]_2PO\cdot OH$. — Dibromid $C_{10}H_{27}O_4N_2Br_2P$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Cholinbromid und Äthylmetaphosphat im Rohr bei 100° (ABDERHALDEN, PAFFRATH, SICKEL, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 249; *C.* **1925** II, 934). Blätter. Sintert von 60° an, wird bei 125° zähflüssig und zersetzt sich bei 166°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

Trimethyl-[β-nitrosyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Nitrosyl-cholin, Salpetrigsäureester des Cholins, Cholinmuscarin $C_5H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO$ (H 280, 281; E I 429). *B.* Zur Bildung des Chloroplatinats durch Abdampfen von Cholinchloroplatinat mit Salpetersäure (D: 1,4) vgl. WEINHAGEN, *H.* **112**, 15, 20; *Am. Soc.* **42**, 1671, 1675; GUTH, *M.* **45**, 635. Entsteht in sehr geringer Menge beim Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von freiem Cholin in Chloroform (W., *H.* **112**, 21; *Am. Soc.* **42**, 1675). — Schwach gelbliches, stark basisch riechendes, hygroskopisches Öl; krystallisiert im Vakuum über konz. Schwefelsäure in Nadeln (W., *H.* **112**, 17; *Am. Soc.* **42**, 1673). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W.). Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (W.). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1140—1146.

---

[1]) Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei der Darstellung dieser Verbindungen Umlagerungen erfolgen, so daß auch bei Anwendung verschiedener Ausgangsmaterialien dasselbe Produkt erhalten wird; vgl. dazu GRÜN, LIMPÄCHER, *B.* **60**, 147; A. GRÜN in HEFTER-SCHÖNFELD, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. I [Wien 1936], S. 484 Anm.

Chlorid $C_5H_{13}O_2N_2\cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln und Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 165° (WEINHAGEN, *H*. **112**, 16; *Am. Soc.* **42**, 1672). — Perchlorat. Schuppen (aus Wasser) (W.). — Sulfat. Fasrige Krystalle (aus Wasser) (W.). — Chloroaurat $C_5H_{13}O_2N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus sehr verd. Salzsäure) (W.). — Chloroplatinat $2C_5H_{13}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Über Dimorphie vgl. W., *H*. **112**, 16; *Am. Soc.* **42**, 1672. Schmilzt in einem auf 200° vorgewärmten Bad bei 234° (Zers.) (W.); F: 237° (GUTH, *M*. **45**, 635). 1 Tl. löst sich bei 20° in 103 Tln. Wasser (W.).

Trimethyl-[β-nitryloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Nitryl-cholin, Salpetersäureester des Cholins $C_5H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot NO_2$ (H 282; E I 429). *B*. Das Bromid entsteht aus [β-Brom-äthyl]-nitrat und flüssigem Trimethylamin (RENSHAW, BACON, *Am. Soc.* **48**, 1731). — Das Bromid wird in wäßr. Lösung bei 37° und p_H 7,8 sehr langsam hydrolysiert (R., B.). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1140. — Bromid $C_5H_{13}O_3N_2\cdot Br$. Wird durch wiederholtes Auflösen in Methanol und Fällen mit Äther gereinigt. F: 187° (korr.) (R., B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

β-Äthylamino-äthylalkohol, Äthyl-[β-oxy-äthyl]-amin, β-Oxy-diäthylamin $C_4H_{11}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 282). *B*. Durch Eintragen von Äthylcarbamidsäure-[β-chlor-äthylester] in kalte konzentrierte wäßrig-alkoholische Natronlauge und nachfolgendes Erwärmen auf 80—90° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 442413; *C.* **1927** II, 636; *Frdl.* **15**, 1703; SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H*. **174**, 144). — Kp: 169—170°. — Pikrat. F: 125—126°.

β-Dimethylamino-äthylalkohol-hydroxyäthylat, Dimethyl-äthyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_2(C_2H_5)N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 429). *B*. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von β-Dimethylamino-äthylalkohol mit Äthyljodid in Äther (HANHART, INGOLD, *Soc.* **1927**, 1013). — Bei der Destillation der freien Base entstehen Äthylen, Acetaldehyd, Dimethyläthylamin und β-Dimethylamino-äthylalkohol. — Jodid. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_6H_{16}ON\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Existiert in einer labilen Form vom Schmelzpunkt 237—239° und einer stabilen Form vom Schmelzpunkt 258°.

β-Diäthylamino-äthylalkohol, Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-amin, β-Oxy-triäthylamin $C_6H_{15}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 282). Darstellung aus β-Chlor-äthylalkohol und Diäthylamin: SODERMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **47**, 1394; HARTMAN, *Org. Synth.* **14** [1934], 28. — p_H wäßr. Lösungen bei 25°: FENWICK, E. GILMAN, *J. biol. Chem.* **84**, 620. Über die Dissoziationskonstante vgl. F., E. G. — Gibt bei der Oxydation mit schwefelsäurefreiem 3%igem Wasserstoffperoxyd Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-aminoxyd (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1534). Bei der Umsetzung mit Benzolsulfinsäurechlorid in Benzol entstehen Diphenyldisulfid, Äthylen-bis-phenylsulfon und geringe Mengen einer bei 40° (2 mm) siedenden Verbindung, deren Hydrochlorid bei 185° schmilzt (H. GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* **47**, 250). Einw. von Benzolsulfochlorid führt zu einer bei 275° schmelzenden Verbindung (Schuppen aus Alkohol) (H. G., P.). — $C_6H_{15}ON + HCl$. Krystalle (aus Chloroform + Aceton). F: 134° bis 135° (FENWICK, E. GILMAN, *J. biol. Chem.* **84**, 610). p_H wäßr. Lösungen bei 25°: F., E. G., *J. biol. Chem.* **84**, 620.

β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther, Diäthylaminoäthylglykol $C_8H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B*. Aus Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin und der Mononatriumverbindung des Äthylenglykols in siedendem Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 398010; *C.* **1924** II, 1399; *Frdl.* **14**, 1420). — Fast farblose Flüssigkeit.

Essigsäure-[β-diäthylamino-äthylester], [β-Diäthylamino-äthyl]-acetat $C_8H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (E I 429). *B*. Aus β-Diäthylamino-äthylalkohol und Acetylchlorid in Benzol (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1534) oder Äther (GILMAN, HECKERT, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **50**, 438). — Kp_{20}: 80° (J., M.). — Wirkt nicht lokalanästhetisch (G., H., McC.). — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. F: 116—117° (G., H., McC.). — $2C_8H_{17}O_2N + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. F: 147° (J., M.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Trichloressigsäure-[β-diäthylamino-äthylester], [β-Diäthylamino-äthyl]-trichloracetat $C_8H_{14}O_2NCl_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. *B*. Aus β-Diäthylamino-äthylalkohol und Trichloracetylchlorid in Äther (GILMAN, HECKERT, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **50**, 438). — Lokalanästhetische Wirkung: G., H., McCR. — $C_8H_{14}O_2NCl_3 + HCl$. F: 144—145°.

Acrylsäure-[β-diäthylamino-äthylester], [β-Diäthylamino-äthyl]-acrylat $C_9H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH{:}CH_2$. *B*. Aus β-Diäthylamino-äthylalkohol und Acrylsäurechlorid in Benzol (GILMAN, HECKERT, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **50**, 438). — Lokalanästhetische Wirkung: G., H., McC. — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Benzol). F: 93°.

β.β-Dimethyl-acrylsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{11}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Diäthylamino-äthylalkohol und β.β-Dimethyl-acrylsäurechlorid in Äther (GILMAN, HECKERT, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **50**, 438). — Lokalanästhetische Wirkung: G., H., McC. — $C_{11}H_{21}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 128,5—130°.

Malonsäure-bis-[β-diäthylamino-äthylester], Bis-[β-diäthylamino-äthyl]-malonat $C_{15}H_{30}O_4N_2 = [(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO]_2CH_2$. *B.* Aus β-Diäthylamino-äthylalkohol und Malonylchlorid in Gegenwart von Chlorwasserstoff in siedendem Chloroform (GILMAN, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 3346). — Orangefarbenes Öl von stechendem Geruch. $Kp_{4,5}$: 163°. Löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Reagiert äußerst heftig mit Distickstofftetroxyd unter Bildung eines orangefarbenen, in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen Öls. — Physiologische Wirkung: G., J., *Am. Soc.* **50**, 3343. — $C_{15}H_{30}O_4N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 154° (Zers.). Äußerst leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, löslich in 1 Tl. siedendem Alkohol, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther.

Diäthyl-[β-oxy-äthyl]-aminoxyd $C_6H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N(:O)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von β-Diäthylamino-äthylalkohol mit 3%igem schwefelsäurefreiem Wasserstoffperoxyd (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1534). — Öl. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_6H_{15}O_2N + H_2PtCl_6$. Orangefarben. F: 191° (Zers.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Oxy-β'-diäthylamino-diäthyläther-hydroxymethylat $C_9H_{23}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid. *B.* Aus β-Oxy-β'-diäthylamino-diäthyläther und Methyljodid in Methanol (BAYER & Co., D. R. P. 398010; *C.* **1924** II, 1399; *Frdl.* **14**, 1420). Fast farbloses Krystallpulver (aus Alkohol). F: 117—120°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, „Triäthylcholin" $C_8H_{21}O_2N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 282). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1147.

Triäthyl-[β-acetoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. — Jodid $C_{10}H_{22}O_2N\cdot I$. *B.* Aus [β-Diäthylamino-äthyl]-acetat und Äthyljodid im Dunkeln (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1534). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 113°. Löslich in Wasser.

Tripropyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}O_2N = (C_2H_5\cdot CH_2)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1147.

β-Isoamylamino-äthylalkohol, [β-Oxy-äthyl]-isoamyl-amin $C_7H_{17}ON = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 283). *B.* Bei der Einw. von starker wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf Isoamylcarbamidsäure-[β-chlor-äthyl-ester] (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 442413; *C.* **1927** II, 636; *Frdl.* **15**, 1703; SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 145). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2.5-Dioxo-piperazin mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (GAWRILOW, *Bl.* [4] **37**, 1655). — Kp_{750}: 203—204°; Kp_{13}: 105—106°; Kp_{10}: 93—94° (SCH., P., R.); Kp_{60}: 130—135° (G.). D_4^{20}: 0,8830; n_D^{16}: 1,4460 (G.). — $C_7H_{17}ON + H_2PtCl_6$. Sehr schwer löslich in Wasser (G.). — Pikrat. F: 94—95° (Chem. Fabr. SCHERING; SCH., P., R.).

Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-isoamyl-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_2N = C_5H_{11}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1148.

Dimethyl-[β-acetoxy-äthyl]-isoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_3N = C_5H_{11}\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1148.

[β-Oxy-äthyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{39}O_2N = (C_5H_{11})_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1148.

[β-Acetoxy-äthyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{19}H_{41}O_3N = (C_5H_{11})_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1148.

β-Allylamino-äthylalkohol, [β-Oxy-äthyl]-allyl-amin $C_5H_{11}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Allylcarbamidsäure-[β-chlor-äthyl]-ester mit 4 Mol alkoh. Kalilauge (PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 243). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Färbt sich allmählich dunkel. $Kp_{1,5}$: 77—80°. D_4^{20}: 0,9398. n_D^{27}: 1,4602. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Aceton, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

β-[Äthyl-allyl-amino]-äthylalkohol, Äthyl-[β-oxy-äthyl]-allyl-amin $C_7H_{15}ON$ = CH_2:CH·CH_2·N(C_2H_5)·CH_2·CH_2·OH. *B.* Aus Äthylallylamin und Äthylenoxyd in Gegenwart von etwas Wasser in Chloroform bei 60° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 2083, 2084). — Flüssigkeit. Kp: 183—184°. Löslich in Wasser.

β-[Butyl-allyl-amino]-äthylalkohol, [β-Oxy-äthyl]-butyl-allyl-amin $C_9H_{19}ON$ = CH_2:CH·CH_2·N([CH_2]$_3$·CH_3)·CH_2·CH_2·OH. *B.* Beim Eintragen von [Butyl-allyl-amino]-essigsäureäthylester in eine Emulsion von Natrium in Toluol (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 169; *C.* **1928** I, 2088). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{745}: 214—215°. D^{26}: 0,8853. n_D^{26}: 1,460.

Bis-[β-oxy-äthyl]-amin, β.β'-Dioxy-diäthylamin, „Diäthanolamin" $C_4H_{11}O_2N$ = HN(CH_2·CH_2·OH)$_2$ (H 283). *B.* Beim Erhitzen von Tris-[β-oxy-äthyl]-aminoxyd mit Natronlauge, neben geringeren Mengen Tris-[β-oxy-äthyl]-amin (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2970). Bei der Reduktion von N.N-Bis-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin mit Zinkstaub und Salzsäure bei 0° (J., B., *Am. Soc.* **47**, 2971).

Methyl-bis-[β-oxy-äthyl]-amin $C_5H_{13}O_2N$ = CH_3·N(CH_2·CH_2·OH)$_2$ (H 284). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1149.

Methyl-bis-[β-acetoxy-äthyl]-amin $C_9H_{17}O_4N$ = CH_3·N(CH_2·CH_2·O·CO·CH_3)$_2$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1149.

Dimethyl-bis-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_3N$ = (CH_3)$_2$N(OH)(CH_2·CH_2·OH)$_2$ (H 284). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1150.

Dimethyl-bis-[β-acetoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{21}O_5N$ = (CH_3)$_2$N(OH)(CH_2·CH_2·O·CO·CH_3)$_2$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1150.

Tris-[β-oxy-äthyl]-amin, β.β'.β''-Trioxy-triäthylamin, „Triäthanolamin" $C_6H_{15}O_3N$ = N(CH_2·CH_2·OH)$_3$ (H 285). *B.* Entsteht aus Tris-[β-oxy-äthyl]-aminoxyd (s. u.) beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° oder (neben überwiegenden Mengen Bis-[β-oxy-äthyl]-amin) beim Erhitzen mit Natronlauge (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2969, 2970). — Kp_{15}: 206—207° (J., B.). — Liefert mit überschüssigem 4%igem Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur Tris-[β-oxy-äthyl]-aminoxyd (J., B.). — Triäthanolamin bildet mit Fettsäuren seifenartige Salze, die nicht nur in Wasser, sondern auch in Mineralölen leicht löslich sind; diese Salze finden vielseitige Verwendung als Emulgatoren für pflanzliche, tierische und mineralische Öle, Verdicker für Schmieröle, Reinigungsmittel usw.; vgl. darüber E. J. FISCHER, Triäthanolamin und andere Äthanolamine, 2. Aufl. [Berlin 1940], S. 15ff.

Tris-[β-acetoxy-äthyl]-amin, β.β'.β''-Triacetoxy-triäthylamin $C_{12}H_{21}O_6N$ = N(CH_2·CH_2·O·CO·CH_3)$_3$. *B.* Beim Kochen von Tris-[β-oxy-äthyl]-amin mit überschüssigem Acetylchlorid in Chloroform (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2969). — Öl. Kp_{27}: 206—207°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther und Alkohol. — Bei der Einw. von Benzopersäure in Äther bei 0° und Hydrolyse des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure entsteht Tris-[β-oxy-äthyl]-aminoxyd. — Hydrochlorid. Ölig. Unlöslich in Äther, löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser. — $2C_{12}H_{21}O_6N + H_2PtCl_6$ (aus Alkohol durch Äther gefällt). F: 123,5°.

Tris-[β-oxy-äthyl]-aminoxyd $C_6H_{15}O_4N$ = O:N(CH_2·CH_2·OH)$_3$. *B.* Aus Hydroxylamin und überschüssigem Äthylenoxyd anfangs bei 0°, später bei Zimmertemperatur (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2968). Durch Einw. von 4%igem Wasserstoffperoxyd auf Tris-[β-oxy-äthyl]-amin bei gewöhnlicher Temperatur (J., B., *Am. Soc.* **47**, 2970). Aus Tris-[β-acetoxy-äthyl]-amin durch Oxydation mit Benzopersäure in Äther und nachfolgende Hydrolyse mit verd. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (J., B., *Am. Soc.* **47**, 2969). — Etwas hygroskopische, süß schmeckende Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105,5°. Im Vakuum nicht destillierbar. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin und Essigester. Färbt Lackmuspapier schwach blau. — Reduziert warme ammoniakalische Silbernitrat-Lösung, aber nicht Fehlingsche Lösung. Wird beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser zu Tris-[β-oxy-äthyl]-amin reduziert. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° Tris-[β-oxy-äthyl]-amin und andere Produkte. Beim Erhitzen mit Natronlauge entstehen Bis-[β-oxy-äthyl]-amin und geringe Mengen Tris-[β-oxy-äthyl]-amin. Liefert ein öliges Benzoylderivat. Färbt Fuchsinschwefligsäure rot. — Hydrochlorid. Ölig. — $2C_6H_{15}O_4N + H_2PtCl_6$. Krystalle. Ist anscheinend polymorph. Schmilzt je nach Art des zur Krystallisation benutzten Lösungsmittels (Methanol oder 90%iger Alkohol + Äther) und der Häufigkeit des Umkrystallisierens zwischen 99° und 158—158,5° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. — Pikrat. F: 73—74°.

β-[α-Brom-propionylamino]-äthylalkohol, α-Brom-propionsäure-[β-oxy-äthylamid], N-[α-Brom-propionyl]-colamin $C_5H_{10}O_2NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol α-Brom-propionylchlorid auf 2 Mol β-Amino-äthylalkohol in Chloroform oder auf 1 Mol β-Amino-äthylalkohol in verd. Natronlauge (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 161, 162; *C.* **1929** I, 2314). — Nadeln (aus Toluol). F: 78,5° (korr.). Löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Petroläther. — Liefert bei tagelanger Einw. von 25%igem Ammoniak bei 20° geringe Mengen dl-Alanyl-colamin-hydrobromid.

β-[α-Brom-isocaproylamino]-äthylalkohol, α-Brom-isocapronsäure-[β-oxy-äthylamid] $C_8H_{16}O_2NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol und α-Brom-isocaproylbromid in Äther (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2768). — Öl. Zersetzt sich auch bei der Destillation im Hochvakuum merklich.

β-Guanidino-äthylalkohol, [β-Oxy-äthyl]-guanidin $C_3H_9ON_3 = HN{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Man erhitzt das Hydrobromid (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 167) oder das Sulfat des β-Amino-äthylalkohols (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D. R. P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515) mit 1 Mol Cyanamid in Alkohol unter Druck auf 100—115°. Das Hydrochlorid entsteht aus Oxazolidon-(2)-imid (Syst. Nr. 4271) durch mehrtägige Einw. von Ammoniumchlorid in Alkohol oder durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung des Hydrobromids (FROMM, FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 165; vgl. FR., *A.* **442**, 141; FR., HONOLD, *B.* **55**, 910). — Gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge N-[β-Benzoyloxy-äthyl]-N.N'-dibenzoyl-guanidin (FR., H.). Durch Einw. von p-Toluolsulfochlorid und verd. Natronlauge erhält man ein Di-p-toluolsulfonylderivat (s. u.) (FR., H.). — Physiologische Wirkung: ALLES, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **28**, 263, 273; *C.* **1926** II, 2084. Blutzuckersenkende Wirkung beim Kaninchen: KUMAGAI, KAWAI, SHIKINAMI, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 25; *C.* **1928** I, 2843. — $C_3H_9ON_3 + HCl$. Krystalle. In Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen löslich (FROMM, *A.* **442**, 141). — Das Hydrobromid und das Sulfat bilden sehr zerfließliche Krystalle (SCH.-K. A.G.). — Pikrat $C_3H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 147° (FR., FA., FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 167). — Das Pikrolonat ist sehr schwer löslich in Wasser (SCH.-K. A. G.).

Di-p-toluolsulfonylderivat des β-Guanidino-äthylalkohols $C_{17}H_{21}O_5N_3S_2$. *B.* Beim Schütteln von β-Guanidino-äthylalkohol mit p-Toluolsulfochlorid und 10%iger Natronlauge (FROMM, HONOLD, *B.* **55**, 911). — Plättchen (aus Alkohol). F: 163°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Aceton. — Geht bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure in eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_5N_2S_2$ (Krystalle aus Alkohol oder Aceton; F: 206°; unlöslich in Äther und in Natronlauge) über.

β-[ω-Methyl-guanidino]-äthylalkohol, N-Methyl-N'-[β-oxy-äthyl]-guanidin $C_4H_{11}ON_3 = CH_3\cdot NH\cdot C({:}HN)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Oxazolidon-(2)-imid (Syst. Nr. 4271) in Alkohol mit etwas weniger als 1 Mol Methylamin-hydrochlorid unter Druck auf 60° (FROMM, *A.* **442**, 141; vgl. FR., FANTL, FISCH, *J. pr.* [2] **124**, 165). — $C_4H_{11}ON_3 + HCl$. Krystalle.

1-[β-Oxy-äthyl]-biguanid $C_4H_{11}ON_5 = HN{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus S-Äthyl-N-guanyl-isothioharnstoff-hydrobromid (S. 132) und β-Amino-äthylalkohol in Wasser (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1403). — $2C_4H_{11}ON_5 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 148°.

Methyl-[β-ureido-äthyl]-äther, [β-Methoxy-äthyl]-harnstoff $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Eindampfen von salzsaurem Methyl-[β-amino-äthyl]-äther (S. 718) mit Kaliumcyanat-Lösung (TRAUBE, PEISER, *B.* **53**, 1508). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 63°.

β-[α-Methyl-guanidino]-äthylalkohol, N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-guanidin, Kreatinol $C_4H_{11}ON_3 = HN{:}C(NH_2)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Methylamino-äthylalkohol durch Einw. von S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 147) oder durch Erhitzen des Hydrobromids mit Cyanamid in Alkohol im Autoklaven auf 100—110° (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515). — Sehr hygroskopischer, stark alkalisch reagierender Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und kaltem Essigester (SCH., P., R., *H.* **174**, 151) sowie in Chloroform (SCH.-K. A. G.). Zieht an der Luft Kohlendioxyd an (SCH., P., R.).

Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—200° N-Methyl-äthylendiamin, 1-Methyl-imidazolidon-(2)-imid (Syst. Nr. 3557), eine Verbindung $C_3H_9O_2N$ (S. 731) und Kohlendioxyd (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 158). Beim Erhitzen des Hydrobromids mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 200° erhält man außer diesen Verbindungen auch Äthylendiamin (SCH., P., R., *H.* **174**, 161). Kreatinol zerfällt

beim Aufbewahren in alkal. Lösung in β-Methylamino-äthylalkohol, Harnstoff, Ammoniak und ein sirupöses Produkt (vielleicht N-Methyl-N-[β-oxy-äthyl]-harnstoff) (SCH., P., R., *H.* **174**, 156). Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd β-Methylamino-äthylalkohol und Ammoniak (SCH., P., R., *H.* **174**, 157). Gibt beim Schütteln mit 3—5 Mol Benzoylchlorid und 2n-Natronlauge oder Natriumdicarbonat-Lösung in der Kälte Tribenzoylkreatinol (Syst. Nr. 920), mit 2,5 Mol Benzoylchlorid erhält man unter gleichen Bedingungen Tribenzoylkreatinol und eine Verbindung $C_{18}H_{20}O_3N_3Cl$(?) (F: 177—180,5°; sehr schwer löslich oder unlöslich in Äther, Essigester, Aceton, Benzol und Methanol); führt man die Benzoylierung ohne Kühlung aus, so bildet sich eine bei 88—90° schmelzende Verbindung ungewisser Zusammensetzung (SCH., P., R., *H.* **174**, 152). Bei mehrtägigem Schütteln einer wäßr. Lösung des Hydrobromids mit p-Toluolsulfochlorid und Äther unter öfterer Zugabe von 2n-Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion bildet sich das Di-p-toluolsulfonylderivat des 1-Methyl-imidazolidon-(2)-imids (SCH., P., R., *H.* **174**, 155). — Verhalten im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion: PETERS, *H.* **174**, 178.

Salze: SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 148—150. — $C_4H_{11}ON_3 + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 78° unter vorherigem Sintern. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Isoamylalkohol, sehr schwer in Äther, Aceton und Essigester. — $C_4H_{11}ON_3 + HBr$. Würfel (aus Alkohol). Schmeckt salzig bitter und kühlend. F: 101—103°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in ca. 10 Tln. Alkohol, sehr schwer in Äther, Essigester und Chloroform. — Carbonat $2C_4H_{11}ON_3 + H_2CO_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 171°. — $C_4H_{11}ON_3 + HAuCl_4$. Hellgelbe Prismen. Sintert von 90° an, schmilzt bei ca. 125—126°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_4H_{11}ON_3 + HCl + CdCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 190—191°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $C_4H_{11}ON_3 + HCl + 6HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 220—221°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Dunkelgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 185—186° (Zers.). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. — Pikrat $C_4H_{11}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 166°. — Pikrolonat $C_4H_{11}ON_3 + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 236—237° (korr.; Zers.).

Verbindung $C_3H_9O_2N$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Kreatinolhydrochlorid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—200° (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 160). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln. — Pikrat $C_3H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Chloroform). F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrolonat $C_3H_9O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 226°.

N-Methyl-N-[β-acetoxy-äthyl]-guanidin $C_6H_{13}O_2N_3$ = $HN{:}C(NH_2)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Cyanamid auf salzsaures [β-Methylamino-äthyl]-acetat in alkoh. Lösung (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515). — Hydrochlorid. Krystallisiert nicht. Kaum löslich in Äther und Chloroform, leicht in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

β-[α-Äthyl-guanidino]-äthylalkohol, N-Äthyl-N-[β-oxy-äthyl]-guanidin $C_5H_{13}ON_3$ = $HN{:}C(NH_2)\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem β-Äthylamino-äthylalkohol mit Cyanamid in Alkohol im Rohr auf 100° (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 162; SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515). — Hydrochlorid. Prismen. (SCH., P., R.). — Pikrat $C_5H_{13}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 158° (SCH., P., R.; SCH.-K. A.G.).

β-[α-Isoamyl-guanidino]-äthylalkohol, N-[β-Oxy-äthyl]-N-isoamyl-guanidin $C_8H_{19}ON_3$ = $HN{:}C(NH_2)\cdot N(C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 163; SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 462995; *C.* **1930** I, 3356; *Frdl.* **16**, 2515). — Hydrochlorid. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.-K. A.G.). — Pikrat. F: 117—118° (SCH., P., R.; SCH.-K. A.G.).

[β-Methoxy-äthyl]-isocyanat $C_4H_7O_2N$ = $OC{:}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methoxy-äthyljodid mit Silbercyanat in Äther auf 150° (JONES, POWERS, *Am. Soc.* **46**, 2532). Aus dem Kaliumsalz des β-Methoxy-propionsäure-[O-benzoyl-hydroxylamids] (Syst. Nr. 929) bei kurzem Kochen mit Wasser (J., P., *Am. Soc.* **46**, 2530). — Öl von scharfem, durchdringendem, zu Tränen reizendem Geruch. Kp: 123—124°. Unlöslich in Wasser. Reagiert sehr langsam mit kaltem Wasser.

Bis-[β-amino-äthyl]-disulfid, β.β'-Diamino-diäthyldisulfid, Cystamin, Decarboxycystin $C_4H_{12}N_2S_2$ = $(H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S_2$ (H 287; E I 431). Bei der Darstellung durch Erhitzen von Bis-[β-(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-disulfid mit konz. Salzsäure nach COBLENTZ, *B.* **24**, 1123 erhitzt man zweckmäßiger nur auf 160° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2771). — Leicht löslich in Wasser; schwer in Äther. Ist auch im Hochvakuum nur unter Zersetzung destillierbar.

Dimethyl-[β-vinylmercapto-äthyl]-amin, [β-Dimethylamino-äthyl]-vinyl-sulfid $C_8H_{13}NS = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH:CH_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Divinylsulfid beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit alkoh. Dimethylamin-Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat im Rohr auf 110° und Destillieren des erhaltenen Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-sulfids (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2825, 2831). — Kp_{763}: 168,5°.

Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-sulfoxyd, β.β'-Bis-dimethylamino-diäthylsulfoxyd $C_8H_{20}ON_2S = [(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2SO$. *B.* Beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfoxyd mit 2 Mol Dimethylamin bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol im Rohr auf 110° (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2832). — Öl. Färbt sich bei 80° dunkel. Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — $C_8H_{20}ON_2S + 2HCl$. Tafeln. F: 234° (korr.). Unlöslich in absol. Alkohol, löslich in 80%igem Alkohol zu ca. 8%.

Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-sulfon, β.β'-Bis-dimethylamino-diäthylsulfon $C_8H_{20}O_2N_2S = [(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2832). — Zähes Öl. Kp_{15}: 174—175° (korr.). D_4^{4}: 1,0916; D_4^{25}: 1,0755. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch starke Alkalilauge zersetzt. — $C_8H_{20}O_2N_2S + 2HCl$. Nadeln. F: 249° (korr.). Unlöslich in absol. Alkohol.

Trimethyl-[β-mercapto-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Thiocholin $C_5H_{15}ONS = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 1 Mol 2-Thiouracil oder 4-Methyl-2-thio-uracil mit 1 Mol Trimethyl-[β-brom-äthyl]-ammoniumbromid in Wasser unter Druck auf 150° bzw. 170° (HARADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **4** [1929], 174). — Das Bromid geht bei längerem Kochen mit Bromwasserstoffsäure in das Dibromid des Cholindisulfids (s. u.) über. — Bromid $C_5H_{14}NBrS$. Sehr hygroskopische Tafeln (aus Butylalkohol). Zersetzt sich langsam oberhalb 220°, siedet bei längerem Erhitzen auf 243°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Isoelektrischer Punkt: p_H 7,0. — $(CH_3)_3NBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SAg + AgBr$. Fasrige Krystallmasse. Zersetzt sich bei 214°. Unlöslich in Alkohol und in Säuren, schwer löslich in Ammoniak.

Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-sulfid-bis-hydroxymethylat, Cholinthioäther $C_{10}H_{28}O_2N_2S = [(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2S$. *B.* Das Dichlorid entsteht beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit 2 Mol Trimethylamin in absol. Alkohol im Rohr auf 100° (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2834). — Giftwirkung des Dichlorids: L., R., *Am. Soc.* **47**, 2827. — Dichlorid $C_{10}H_{26}N_2Cl_2S$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 135,5° (korr.). — $C_{10}H_{26}N_2Cl_2S + PtCl_4$. Gelb, amorph. F: 253° (korr.). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-sulfoxyd-bis-hydroxymethylat, Cholinsulfoxyd $C_{10}H_{28}O_3N_2S = [(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2SO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2834). — Giftwirkung des Dichlorids: L., R.; *Am. Soc.* **47**, 2827. — Dichlorid $C_{10}H_{26}ON_2Cl_2S$. Plättchen (aus Alkohol). F: 239° (korr.). Fast unlöslich in absol. Alkohol. — $C_{10}H_{26}ON_2Cl_2S + PtCl_4$. Gelb, amorph. F: 240° (korr.). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-sulfon-bis-hydroxymethylat, Cholinsulfon $C_{10}H_{28}O_4N_2S = [(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Das Dichlorid entsteht bei der Umsetzung von β.β'-Dichlor-diäthylsulfon mit 2 Mol Trimethylamin in warmem Alkohol (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2834). — Giftwirkung des Dichlorids: L., R., *Am. Soc.* **47**, 2827. — Dichlorid $C_{10}H_{26}O_2N_2Cl_2S$. Nadeln. F: 211,5° (korr.). — $C_{10}H_{26}O_2N_2Cl_2S + PtCl_4$. Gelb, amorph. F: 257° (korr.). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-disulfid-bis-hydroxymethylat, Cholindisulfid $C_{10}H_{28}O_2N_2S_2 = [(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2S_2$. — Dibromid $C_{10}H_{26}N_2Br_2S_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Thiocholinbromid mit Bromwasserstoffsäure (HARADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **4** [1929], 175). Gelblicher, hygroskopischer Sirup.

[β-Oxy-äthyl]-[β-diäthylamino-äthyl]-sulfid, β-Oxy-β'-diäthylamino-diäthylsulfid $C_8H_{19}ONS = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man versetzt Monothioäthylenglykol in der Kälte unter Rühren mit Natriumäthylat-Lösung und gibt bei 30° allmählich β-Diäthylamino-äthylchlorid zu (I. G. Farbenind., D.R.P. 486079; *C.* **1930** I, 1005; *Frdl.* **16**, 2687). — Flüssigkeit. Kp_6: 122°. Leicht löslich in Wasser.

S-[β-Diäthylamino-äthyl]-isothioharnstoff $C_7H_{17}N_3S = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(NH_2):NH$. *B.* Aus Thioharnstoff und β-Diäthylamino-äthylchlorid in heißer Natriumäthylat-Lösung (BAYER & Co., D.R.P. 406151; *C.* **1925** I, 1533; *Frdl.* **14**, 1284). — Kp_{10}: 140—143°. — Hydrochlorid. Krystallinisch. F: 249—250°.

Bis-[β-diäthylamino-äthyl]-sulfid, β.β'-Bis-diäthylamino-diäthylsulfid $C_{12}H_{28}N_2S = [(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2S$. *B.* Beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit 2 Mol Diäthylamin in Gegenwart von Natriumcarbonat in siedendem Alkohol oder in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol im Rohr auf 110° (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2831, 2832). — Öl. Kp_2: 139—140° (korr.). Löslich in organischen Lösungsmitteln; löst sich in Wasser zu ca. 0,1%. — $C_{12}H_{28}N_2S + 2HCl$. Tafeln. F: 247° (korr.).

Bis-[β-diäthylamino-äthyl]-sulfoxyd, β.β'-Bis-diäthylamino-diäthylsulfoxyd $C_{12}H_{28}ON_2S$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2]_2SO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2832). — Öl. Färbt sich bei 80° dunkel. Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. Zeigt im ultravioletten Licht gelbliche Luminescenz und grünliche Fluorescenz (L., R., *Am. Soc.* **47**, 2827). — $C_{12}H_{28}ON_2S + 2HCl$. Nadeln. F: 222° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem absolutem Alkohol.

Bis-[β-diäthylamino-äthyl]-sulfon, β.β'-Bis-diäthylamino-diäthylsulfon $C_{12}H_{28}O_2N_2S$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2832). — Zähes Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_{12}H_{28}O_2N_2S + 2HCl$. Nadeln. F: 202—202,5° (korr.).

Bis-[β-dipropylamino-äthyl]-sulfid, β.β'-Bis-dipropylamino-diäthylsulfid $C_{16}H_{36}N_2S$ = $[(C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2]_2S$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2832). — Öl. Kp_{19}: 194° (korr.). D_4^0: 0,9007; D_4^{25}: 0,8855. Löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 164,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

Bis-[β-dipropylamino-äthyl]-sulfoxyd, β.β'-Bis-dipropylamino-diäthylsulfoxyd $C_{16}H_{36}ON_2S$ = $[(C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2]_2SO$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2832). — Öl. Färbt sich bei 80° dunkel. Zeigt im ultravioletten Licht gelbgrünliche Fluorescenz (L., R., *Am. Soc.* **47**, 2827). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{36}ON_2S + 2HCl$. Nadeln. F: 164° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, schwer in Benzol.

Bis-[β-dipropylamino-äthyl]-sulfon, β.β'-Bis-dipropylamino-diäthylsulfon $C_{16}H_{36}O_2N_2S$ = $[(C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2832). — Zähes Öl. Kp_{10}: 202—207°. Zeigt im ultravioletten Licht weiße Luminescenz (L., R., *Am. Soc.* **47**, 2827). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_{16}H_{36}O_2N_2S + 2HCl$. Nadeln. F: 173° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol.

Bis-[β-dibutylamino-äthyl]-sulfid, β.β'-Bis-dibutylamino-diäthylsulfid $C_{20}H_{44}N_2S$ = $[(C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2]_2S$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2832). — Öl. Kp_{10}: 205—206° (korr.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{44}N_2S + 2HCl$. Nadeln. F: 130,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

Bis-[β-dibutylamino-äthyl]-sulfon, β.β'-Bis-dibutylamino-diäthylsulfon $C_{20}H_{44}O_2N_2S$ = $[(C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (LAWSON, REID, *Am. Soc.* **47**, 2833). — Zähes Öl. Kp_8: 215—220° (unter teilweiser Zersetzung). Zeigt im ultravioletten Licht bläulichweiße Fluorescenz (L., R., *Am. Soc.* **47**, 2827). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_{20}H_{44}O_2N_2S + 2HCl$. Nadeln. F: 162,5° (korr.).

Bis-[β-chloracetamino-äthyl]-disulfid, β.β'-Bis-chloracetamino-diäthyldisulfid $C_8H_{14}O_2N_2Cl_2S_2$ = $(CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Chloracetylchlorid in Äther auf eine eiskalte wäßrige Lösung von 1 Mol Bis-[β-amino-äthyl]-disulfid und 2 Mol Kaliumcarbonat (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2771). — Blättchen (aus Chloroform). F: 116°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Methylenchlorid und Chloroform.

1-[β-Mercapto-äthyl]-biguanid $C_4H_{11}N_5S$ = $HN{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus S-Äthyl-guanylisothioharnstoff-hydrobromid und β-Mercapto-äthylamin (E I 4, 431) in wäßr. Lösung (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1403). — Wirkung auf den Zuckerstoffwechsel beim Kaninchen: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 295; *C.* **1929** II, 1938. — $C_4H_{11}N_5S + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 201° (SL., TSCH.). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

[OSTERTAG]

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_3H_8O.

1. *Aminoderivate des Propanols-(1)* C_3H_8O = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Amino-propanol-(1), β-Amino-propylalkohol, β-Oxy-isopropylamin, Alaninol C_3H_9ON = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 432). *B.* Bei der Reduktion von dl-Alanyl-glycin mit Natrium und absol. Alkohol (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **143**, 292). Beim Kochen von Acetyl-dl-alaninäthylester mit Natrium in absol. Alkohol (KARRER, *Helv.* **4**, 98). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp: 173—176° (K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.).

2-Dimethylamino-propanol-(1), β-Dimethylamino-propylalkohol, Dimethyl-[β-oxy-isopropyl]-amin, N.N-Dimethyl-alaninol $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-äthylester mit Natrium und absol. Alkohol (KARRER, *Helv.* 5, 477). — Blaßgelbes Öl. Kp_{738}: 140—141°.

Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, α-Methyl-cholin, Alanincholin $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$ (vgl. E I 433). Die früher beschriebenen Präparate bestanden vermutlich größtenteils aus β-Methyl-cholin (MAJOR, CLINE, *Am. Soc.* 54 [1932], 242). — *B.* Reines α-Methyl-cholin entsteht aus β-Dimethylamino-propylalkohol und Methyljodid in absol. Alkohol bei nachfolgendem Behandeln des entstandenen Jodids mit Silberoxyd (KARRER, *Helv.* 5, 477; M., CL.). — Ist sehr hygroskopisch (K.). Besitzt ähnliche Eigenschaften wie Cholin (K.). — Über Fällungsreaktionen vgl. K., *Helv.* 5, 473. — Zum pharmakologischen Verhalten vgl. M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel 1940], S. 139, 147. — Chlorid. Sehr hygroskopische Krystalle (K.). — Jodid $C_6H_{16}ON\cdot I$. Krystalle. F: 296° (K.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol. — $C_6H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 247° (K.). Löslich in Wasser. — $2C_6H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Rhombische Krystalle (NIGGLI, WIDMER bei K., *Helv.* 5, 472). F: 228° (K.). — Pikrat. Goldgelbe Krystalle. F: 265° (K.).

Trimethyl-[β-acetoxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, O-Acetyl-α-methyl-cholin $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. E I 433). Physiologisches Verhalten: M. VILLARET, L. JUSTIN-BESANÇON, R. CACHERA, Recherches expérimentales sur quelques esters de la choline [Paris 1934], S. 13, 36, 40, 51, 56, 77, 87, 91, 104, 120, 152, 238; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1160; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel 1940], S. 144, 147.

Trimethyl-[β-palmitoyloxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, O-Palmitoyl-α-methyl-cholin $C_{22}H_{47}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$ (vgl. E I 433). *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Palmitoylchlorid auf Trimethyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumjodid auf dem Wasserbad (KARRER, Mitarb., *Helv.* 6, 919). — Chlorid $C_{22}H_{46}O_2N\cdot Cl$. F: 205°. — Jodid $C_{22}H_{46}O_2N\cdot I$. Nadeln. Erweicht bei ca. 203°, bildet bei 206° Tropfen und fließt bei ca. 210° zusammen.

Trimethyl-[β-stearoyloxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, O-Stearoyl-α-methyl-cholin $C_{24}H_{51}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Analog wie die vorangehende Verbindung unter Verwendung von Stearoylchlorid (KARRER, Mitarb., *Helv.* 6, 918). — Chlorid $C_{24}H_{50}O_2N\cdot Cl$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 205°. — Jodid $C_{24}H_{50}O_2N\cdot I$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 210—212°. Unlöslich in Äther.

2-Diäthylamino-propanol-(1), β-Diäthylamino-propylalkohol, Diäthyl-[β-oxy-isopropyl]-amin $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von α-Diäthylamino-propionsäure-äthylester mit Natrium und absol. Alkohol (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1426). — Kp_{13}: 56—58°.

β-Diäthylamino-propylalkohol-hydroxymethylat, Methyl-diäthyl-[β-oxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus β-Diäthylamino-propylalkohol und Methyljodid bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* 61, 1426). — Jodid $C_8H_{20}ON\cdot I$. Hygroskopische Krystallmasse (aus Alkohol + Äther). F: 263° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

2-Amino-propanthiol-(1), β-Amino-propylmercaptan, β-Mercapto-isopropylamin $C_3H_9NS = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei ca. 120-stdg. Kochen von 4-Methyl-thiothiazolidon-(2) (Syst. Nr. 4171) mit 20%iger Salzsäure (BÖSE, *B.* 53, 2001). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid 4-Methyl-2-phenyl-Δ^2-thiazolin (Syst. Nr. 4195). — $C_3H_9NS + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 94°. — Pikrat $C_3H_9NS + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 123°.

Bis-[β-amino-propyl]-disulfid, β.β'-Diamino-dipropyldisulfid $C_6H_{16}N_2S_2 = [CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2]_2S_2$. *B.* Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf β-Mercapto-isopropylamin-hydrochlorid und nachfolgendes Behandeln des Hydrochlorids mit Alkalilauge (BÖSE, *B.* 53, 2001). — Stark alkalisch reagierendes Öl. — $C_6H_{16}N_2S_2 + 2HCl$. Nädelchen (aus Alkohol durch Essigester). F: 212° (nach Dunkelfärbung). — Pikrat $C_6H_{16}N_2S_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Platten. Sintert bei 198° unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 201° (Zers.).

3-Amino-propanol-(1), γ-Amino-propylalkohol, γ-Oxy-propylamin $C_3H_9ON = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 288; E I 433). *B.* Zur Bildung aus [γ-Brom-propyl]-phthalimid durch Hydrolyse mit heißer wäßriger Kalilauge vgl. PUTOCHIN, *B.* 59, 629; *C.* 1928 I, 318. — Kp: 185—186° (korr.). $D_4^{20,5}$: 0,9824. $n_D^{20,5}$: 1,4570.

3-Methylamino-propanol-(1), γ-Methylamino-propylalkohol, Methyl-[γ-oxy-propyl]-amin $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Methylcarbamidsäure-[γ-chlor-propyl-ester] mit 4 Mol alkoh. Kalilauge (PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 243). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit, die sich allmählich dunkel färbt. $Kp_{2,5}$: 74—77°. D_4^{20}: 0,9315. n_D^{20}: 1,4418. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Aceton, ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

3-Dimethylamino-propanol-(1), γ-Dimethylamino-propylalkohol, Dimethyl-[γ-oxy-propyl]-amin $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$ (E I 433). Liefert beim Erwärmen mit 1.4-Dibrom-butan auf 100° N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-bis-[γ-oxy-propyl]-tetramethylenbisammoniumbromid (S. 736) (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3558). Beim Behandeln mit 1.4-Dibrom-buten-(2) oder 3.4-Dibrom-buten-(1) in Benzol bei Zimmertemperatur entsteht [Buten-(2)-ylen-(1.4)]-bis-[dimethyl-(γ-oxy-propyl)-ammoniumbromid] (S. 736).

Trimethyl-[γ-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, γ-Homocholin $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$ (H 288; E I 434). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1150; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel 1940], S. 139, 147.

Trimethyl-[γ-methoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, γ-Homocholinmethyläther $C_7H_{19}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CH_3$. Physiologische Wirkung: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel 1940], S. 145, 147; SIMONART, *C.* **1929** II, 3033.

Trimethyl-[γ-acetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, O-Acetyl-γ-homocholin $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1151; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel 1940], S. 144, 147.

Bis-[γ-dimethylamino-propyl]-äther-bis-hydroxymethylat, γ-Homocholinanhydrid, „γ-Homocholinäther" $C_{12}H_{32}O_3N_2 = [(CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2O$ (E I 434). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1151; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine 3. Aufl. [Basel 1940], S. 145, 147.

3-Diäthylamino-propanol-(1), γ-Diäthylamino-propylalkohol, Diäthyl-[γ-oxy-propyl]-amin $C_7H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$ (H 288; E I 434). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von β-Diäthylamino-propionsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (H 288) vgl. a. v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1954; FUSON, *Am. Soc.* **50**, 1446, Anm. 5. — Kp_{12}: 78° (v. B., L., M.).

γ-Diäthylamino-propylalkohol-hydroxymethylat, Methyl-diäthyl-[γ-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$ (E I 434). *B.* Das Jodid entsteht aus γ-Diäthylamino-propylalkohol und Methyljodid unter Kühlung (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1426). — Jodid $C_8H_{20}ON \cdot I$. Krystalle (aus absol. Alkohol und Äther). F: 188° [1]).

3-n-Amylamino-propanol-(1), γ-n-Amylamino-propylalkohol, [γ-Oxy-propyl]-n-amyl-amin $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von n-Amylcarbamidsäure-[γ-chlor-propyl-ester] mit 4 Mol alkoh. Kalilauge (PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 243). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit, die sich allmählich dunkel färbt. $Kp_{1,8}$: 103—105°. D_4^{20}: 0,8858. n_D^{20}: 1,4493. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Aceton, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

3-Allylamino-propanol-(1), γ-Allylamino-propylalkohol, [γ-Oxy-propyl]-allyl-amin $C_6H_{13}ON = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Allylcarbamidsäure-[γ-chlor-propyl-ester] mit 4 Mol alkoh. Kalilauge (PIERCE, *Am. Soc.* **50**, 243). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit, die sich allmählich dunkel färbt. $Kp_{0,8}$: 88—90°. D_4^{20}: 0,9319. n_D^{20}: 1,4629. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Aceton, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Dimethyl-[γ-oxy-propyl]-crotyl-ammoniumhydroxyd, Dimethyl-[γ-oxy-propyl]-β-butenyl-ammoniumhydroxyd, „β-Butenyl-homocholin" $C_9H_{21}O_2N = (CH_3)_2(CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2)N(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethyl-[γ-oxy-propyl]-amin und β-Butenylbromid in Benzol (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 547). — Bromid $C_9H_{20}ON \cdot Br$. Stark hygroskopische Krystalle. F: 52°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methyl-bis-[γ-oxy-propyl]-amin $C_7H_{17}O_2N = CH_3 \cdot N([CH_2]_3 \cdot OH)_2$. *B.* Durch Verseifung von Methyl-bis-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 691). — Dickflüssiges Öl. Kp_{13}: 164—165°. — Das Hydrochlorid, Goldsalz und Platinsalz sind ölig. — Pikrolonat $C_7H_{17}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 136°.

---

[1]) Der von v. BRAUN (*B.* **49** [1916], 970) angegebene Schmelzpunkt 175° ist zu streichen (v. BR., JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1423).

Dimethyl-bis-[γ-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_3N = (CH_3)_2N(OH)([CH_2]_3\cdot OH)_2$. — Jodid $C_8H_{20}O_2N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (v. BRAUN, BRAUNSDORF, *B.* **54**, 691).

Tetramethylen-bis-[dimethyl-(γ-oxy-propyl)-ammoniumhydroxyd], N.N.N'.N'-Tetramethyl-N.N'-bis-[γ-oxy-propyl]-tetramethylenbisammoniumhydroxyd $C_{14}H_{36}O_4N_2 = [-CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)(OH)]_2$. *B.* Das Dibromid entsteht beim Erwärmen von γ-Dimethylamino-propylalkohol mit 1.4-Dibrom-butan auf 100° (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3558). — Dibromid $C_{14}H_{34}O_2N_2Br_2$. Schwach hygroskopische Krystalle. F: 194°.

1.4-Bis-[methyl-(γ-oxy-propyl)-amino]-buten-(2)-bis-hydroxymethylat, [Buten-(2)-ylen-(1.4)]-bis-[dimethyl-(γ-oxy-propyl)-ammoniumhydroxyd] $C_{14}H_{34}O_4N_2 = [=CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)(OH)]_2$. *B.* Das Dibromid entsteht bei der Einw. von γ-Dimethylamino-propylalkohol auf 1.4-Dibrom-buten-(2) oder 3.4-Dibrom-buten-(1) in Benzol bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, LEMKE, *B.* **55**, 3558). — Dibromid $C_{14}H_{32}O_2N_2Br_2$. Stark hygroskopisch. F: 188°. — Chloroplatinat. F: 213°.

2.3-Diamino-propanol-(1), 2.3-Diamino-1-oxy-propan, β.γ-Diamino-propylalkohol, γ-Oxy-propylendiamin $C_3H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$ (E I 436). *B.* Das Dihydrobromid entsteht aus 2.3-Diphthalimido-propanol-(1)[1]) oder seinem Acetat[1]) beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr auf 190—200° (PHILIPPI, SEKA, *A.* **433**, 92). — $C_3H_{10}ON_2 + 2HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 201° (unkorr.). — Pikrat $C_3H_{10}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Verfärbt sich oberhalb 215° und ist bei 230° geschmolzen.

2. ***Aminoderivate des Propanols-(2)*** $C_3H_8O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

1-Amino-propanol-(2), β-Amino-isopropylalkohol, Methyl-aminomethyl-carbinol, β-Oxy-propylamin $C_3H_9ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$.

a) ***Linksdrehender β-Amino-isopropylalkohol*** $C_3H_9ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von linksdrehendem β-Oxy-buttersäure-amid mit Brom in Barytwasser auf 90° (KARRER, KLARER, *Helv.* **8**, 394). Durch Erhitzen von rechtsdrehendem N.N'-Bis-[β-oxy-propyl]-harnstoff mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **65**, 53). Beim Behandeln von rechtsdrehendem Propylenoxyd mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur (L., WALTI, *J. biol. Chem.* **68**, 422). — $[\alpha]_D$ für verschiedene Präparate bei 20°: ca. —25,5° (Wasser; p = 0,9) (KA., KL.); bei 25,5°: ca. —9,7° (Wasser; c = 2) (L., H.). — Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Kaliumnitrit-Lösung (L., W.) oder Silbernitrit in wäßr. Lösung (L., H.; KA., KL.) l-Propylenglykol (E II 1, 540). — $C_3H_9ON + HCl$. Stark hygroskopische Nadeln oder Prismen. $[\alpha]_D$ für verschiedene Präparate bei 20°: —33,5° (Wasser; c = 4) (L., W.), —58° (Wasser; p = 1,2) KA., KL.), bei 26°: —31,2° (Wasser; c = 1,6), bei 25,5°: —24,4° (Wasser; c = 2,5) (L., H.). — $2C_3H_9ON + H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 194° braun, schmilzt bei 198° unter Zersetzung (KA., KL.). $[\alpha]_D^{20}$: —12,2° (Wasser; p = 2,9).

Rechtsdrehender N.N'-Bis-[β-oxy-propyl]-harnstoff $C_7H_{16}O_3N_2 = [CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus linksdrehendem β-Oxy-buttersäure-hydrazid beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und Kochen des entstandenen Azids mit verd. Alkohol (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **65**, 52). — Krystalle. F: 49—51°. $[\alpha]_D^{25,5}$: +18,5° (Alkohol; c = 2). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° linksdrehendes β-Oxy-propylamin.

b) ***Inakt. β-Amino-isopropylalkohol*** $C_3H_9ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 289; E I 437). *B.* Aus 1-Nitro-propanol-(2) und amalgamiertem Aluminium in verd. Alkohol (STAUB, *Helv.* **5**, 890). Bei 6-stdg. Erhitzen von inakt. N.N'-Bis-[β-oxy-propyl]-harnstoff mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (LEVENE, SCHEIDEGGER, *J. biol. Chem.* **60**, 181). Durch Behandeln von inakt. Propylenoxyd mit konz. Ammoniak bei 0° (L., WALTI, *J. biol. Chem.* **71**, 462). — Kp_{761}: 156—162° (L., W.). — Thermische Zersetzung des Hydrochlorids: KRASSUSKY, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 67; *C.* **1929** II, 2174. — Hydrochlorid. F: 65° (Zers.) (KR.). — $2C_3H_9ON + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus Methanol). Sintert bei 205° und schmilzt bei 210° (L., SCH.).

1-Dimethylamino-propanol-(2), β-Dimethylamino-isopropylalkohol, Dimethyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 289). *B.* Aus β-Brom-isopropylalkohol und Dimethylamin in Benzol im Rohr bei 125° (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] **31**, 429). — Kp_{20}: 45°.

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindungen vgl. a. FAIRBOURNE, COWDREY, *Soc.* **1929**, 129.

Trimethyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, β-Methyl-cholin, β-Homocholin $C_6H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (E I 437; vgl. a. H 289). Über früher beschriebenes β-Methyl-cholin (E I 4, 437) vgl. a. MAJOR, CLINE, *Am. Soc.* **54** [1932], 242). Die früher als α-Methyl-cholin beschriebenen Präparate bestanden vermutlich größtenteils aus β-Methyl-cholin (M., CL.). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1152; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine [Basel 1940], S. 139, 147.

Trimethyl-[β-acetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, O-Acetyl-β-methyl-cholin, Mecholin $C_8H_{19}O_3N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1153; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine [Basel 1940], S. 144, 147.

β-Äthylamino-isopropylalkohol, Äthyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_5H_{13}ON$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (H 289). *B.* Beim Eintragen von Propylenoxyd in eine mit Eiswasser gekühlte 33%ige wäßrige Lösung von Äthylamin und ca. 24-stdg. Aufbewahren des Gemisches bei Zimmertemperatur (KRASSUSKI, *Ukr. chemič. Ž.* 1, 398; *C.* **1926** I, 617). — Aminartig riechendes, brennend schmeckendes, hygroskopisches Öl, das beim Kühlen mit Eiswasser zu Krystallen vom Schmelzpunkt 13,5° erstarrt. Kp: 159—159,5°. D_0^{16}: 0,8906; D_0^{20}: 0,8891. — $C_5H_{13}ON + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle, die im Exsiccator zerfließen. — $2C_5H_{13}ON + H_2PtCl_6 + H_2O$. Goldglänzende rote Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 109—109,5°. — Pikrat $C_5H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126°.

β-Diäthylamino-isopropylalkohol, Diäthyl-[β-oxy-propyl]-amin $C_7H_{17}ON$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 289). *B.* Aus β-Brom-isopropylalkohol und Diäthylamin in Benzol (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] **31**, 429). Beim Erhitzen von Propylenoxyd mit Diäthylamin (I. G. Farbenind., D.R.P. 430960; *C.* **1926** II, 1198; *Frdl.* **15**, 1644). — Kp: 157° (F., P.), 159—162° (I. G. Farbenind.).

Triäthyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1153.

Triäthyl-[β-acetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_3N$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1153.

Tripropyl-[β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1154.

Tripropyl-[β-acetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{31}O_3N$ = $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_3H_7)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1154.

β-Diisoamylamino-isopropylalkohol, [β-Oxy-propyl]-diisoamyl-amin $C_{13}H_{29}ON$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$ (H 290). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1155.

[β-Oxy-propyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{41}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1155.

[β-Acetoxy-propyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{43}O_3N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1155.

Bis-[β-oxy-propyl]-amin, β.β'-Dioxy-dipropylamin $C_6H_{15}O_2N$ = $[CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus Propylenoxyd und Ammoniak, neben anderen Produkten (KRASSUSKI, KOSSENKO, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 206; *C.* **1929** II, 2874). — $C_6H_{15}O_2N + 2HCl$. Dickes gelbliches Öl.

N.N'-Bis-[β-oxy-propyl]-harnstoff $C_7H_{16}O_3N_2$ = $[CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Analog der rechtsdrehenden Form (S. 736); wurde nicht vollkommen rein erhalten (LEVENE, SCHEIDEGGER, *J. biol. Chem.* **60**, 180). — Hygroskopische Krystalle (aus Äther). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° β-Amino-isopropylalkohol. — Dipikrat $C_7H_{16}O_3N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 118—119°.

3-Chlor-1-amino-propanol-(2), β'-Chlor-β-amino-isopropylalkohol, γ-Chlor-β-oxy-propylamin C_3H_8ONCl = $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 291; E I 437). Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in Wasser und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 35%igem Ammoniak im Autoklaven auf 140° β.γ-Dioxy-propylamin (TOMITA, *H.* **158**, 51). — $C_3H_8ONCl + HCl$. F: 104°. Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt schwache Biuretreaktion.

Laurinsäure - [β'-chlor - β - amino - isopropylester], [β'-Chlor - β - amino - isopropyl]-laurat, γ-Chlor-β-lauroyloxy-propylamin $C_{15}H_{30}O_2NCl = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Mineralsäuren auf 5-Chlormethyl-2-undecyl-Δ^2-oxazolin-hydrochlorid (Syst. Nr. 4191) (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 52). — $C_{15}H_{30}O_2NCl + HCl$. F: 86—87°.

Trimethyl-[γ-chlor-β-oxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, β-Chlormethyl-cholin, Sepin $C_6H_{16}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 290). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1155; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine [Basel 1940], S. 140, 147.

Trimethyl-[γ-chlor-β-acetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, O-Acetyl-β-chlormethyl-cholin $C_8H_{18}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1156; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine [Basel 1940], S. 145, 147.

Triäthyl - [γ - chlor - β - oxy - propyl] - ammoniumhydroxyd $C_9H_{22}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1156.

Triäthyl-[γ-chlor-β-acetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{24}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1156.

Tripropyl - [γ - chlor - β - oxy - propyl] - ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{28}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1157.

Tripropyl - [γ - chlor - β - acetoxy - propyl] - ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{30}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1157.

[γ-Chlor-β-oxy-propyl] - triisoamyl - ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{40}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1157.

[γ - Chlor - β - acetoxy - propyl] - triisoamyl - ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{42}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1158.

β'-Chlor-β-lauroylamino-isopropylalkohol, Laurinsäure-[γ-chlor-β-oxy-propylamid], N-Lauroyl-γ-chlor-β-oxy-propylamin $C_{15}H_{30}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Laurinsäurechlorid auf 5-Chlormethyl-2-phenyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4194) in Chloroform + Pyridin erst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Behandlung des nicht näher beschriebenen 3-Lauroyl-5-chlormethyl-2-phenyl-oxazolidins mit rauchender Salzsäure bei 0° (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 51; B., D.R.P. 409345; *C.* **1925** I, 1912; *Frdl.* **15**, 1699). — Blätter (aus Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther). F: 54—55° (B., S.), 58° (B.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Essigester sowie in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme, sehr schwer in Petroläther und Wasser (B., S.; B.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad inakt. β-Oxy-γ-lauroyloxy-propylamin-hydrochlorid (S. 753) (B., S.). Beim Erhitzen mit 1 n-Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung $C_{15}H_{29}O_2N$ (s. u.) (B., S.). Durch Behandeln mit Thionylchlorid entsteht 5-Chlormethyl-2-undecyl-Δ^2-oxazolin (Syst. Nr. 4191) (B., S.).

Verbindung $C_{15}H_{29}O_2N$ (vielleicht 5-Oxy-2-n-undecyl-Δ^2-dihydro-1.3-oxazin oder 5-Oxymethyl-2-n-undecyl-Δ^2-oxazolin). *B.* Beim Erhitzen von Laurinsäure-[γ-chlor-β-oxy-propylamid] mit 1n-Kalilauge auf dem Wasserbad (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 54). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 75—76°.

β'-Chlor-β-stearoylamino-isopropylalkohol, Stearinsäure - [γ - chlor - β - oxy-propylamid], N-Stearoyl-γ-chlor-β-oxy-propylamin $C_{21}H_{42}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Analog Laurinsäure-[γ-chlor-β-oxy-propylamid] (s. o.) (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 58). — Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff + Petroläther). F: 77° bis 77,5°. Leicht oder ziemlich leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln in der Wärme, schwer in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad inakt. β-Oxy-γ-stearoyloxy-propylamin-hydrochlorid (S. 754).

β'-Chlor - β - guanidino - isopropylalkohol, [γ-Chlor-β-oxy-propyl] - guanidin $C_4H_{10}ON_3Cl = CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(NH_2):NH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 2-Imino-5-chlormethyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4271), NH_4Cl und Alkohol im Rohr auf 100° (FROMM, KAPELLER-ADLER, *A.* **467**, 251; vgl. a. FR., *A.* **442**, 143). — $C_4H_{10}ON_3Cl + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). F: 112° (FR., K.-A.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_4H_{10}ON_3Cl + C_6H_3O_7N_3$. F: 147° (FR., K.-A.).

β-[γ-Chlor-β-oxy-propylimino]-buttersäure-äthylester bzw. β-[γ-Chlor-β-oxy-propylamino]-crotonsäure-äthylester $C_9H_{16}O_3NCl$ = $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bzw. $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 291; E I 438). Zur Konstitution vgl. a. BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* **54**, 1646. — Liefert beim Schütteln mit 2,5n-Salzsäure und Behandeln der von Acetessigester befreiten Lösung mit Benzaldehyd und überschüssigem Kaliumcarbonat 5-Chlormethyl-2-phenyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4194).

[β'-Brom-β-amino-isopropyl]-acetat, γ-Brom-β-acetoxy-propylamin $C_5H_{10}O_2NBr$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2Br)\cdot CH_2\cdot NH_2$. Die von CHIARI (*M.* **19** [1898], 574) als N-[β.γ-Dibrom-propyl]-acetamid beschriebene Verbindung (H **4**, 151) ist wahrscheinlich das Hydrobromid des γ-Brom-β-acetoxy-propylamins (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2139). — *Bildung* des Hydrobromids durch Einw. von Brom auf N-Allyl-acetamid (vgl. CHIARI, *M.* **19**, 574): B., D., R. Das Hydrobromid entsteht ferner aus N-[β.γ-Dibrom-propyl]-acetamid bei monatelangem Aufbewahren bzw. bei 15 Min. langem Erhitzen auf 100° und nachfolgenden Behandeln des entstandenen Reaktionsprodukts mit Wasser (B., D., R.). — $C_5H_{10}O_2NBr + HBr$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 159—161° (B., D., R.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 124—126° (B., D., R.).

[β'-Brom-β-amino-isopropyl]-bromacetat, γ-Brom-β-bromacetoxy-propylamin $C_5H_9O_2NBr_2$ = $CH_2Br\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2Br)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch Einw. von Brom auf Bromessigsäure-allylamid in Chloroform unter Kühlung, neben viel N-[β.γ-Dibrom-propyl]-bromacetamid (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2148). Das Hydrobromid entsteht auch durch Kochen von N-[β.γ-Dibrom-propyl]-bromacetamid mit Wasser (B., D., R.). — Die konzentrierte wäßrige Lösung des Hydrobromids liefert mit der äquivalenten Menge 1n-Natronlauge bei —5° bis —7° N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-bromacetamid. — $C_5H_9O_2NBr_2 + HBr$. Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 150° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_5H_9O_2NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 154—156°.

β'-Brom-β-bromacetamino-isopropylalkohol, N-[γ-Brom-β-oxy-propyl]-bromacetamid $C_5H_9O_2NBr_2$ = $CH_2Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Hydrobromids des γ-Brom-β-bromacetoxy-proylamins und der äquivalenten Menge 1n-Natronlauge bei —5° bis —7° (BERGMANN, DREYER, RADT, *B.* **54**, 2149). — Tafeln (aus Essigester + Petroläther). F: 86—87°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Aceton und heißem Benzol, schwerer in Chloroform und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

[β'-Jod-β-amino-isopropyl]-stearat, γ-Jod-β-stearoyloxy-propylamin $C_{21}H_{42}O_2NI$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2I)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von N-Benzoyl-γ-jod-β-stearoyloxy-propylamin, nachfolgenden Abdestillieren des entstandenen Benzoylchlorids unter geringem Druck und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und 1n-Salzsäure (BERGMANN, *H.* **137**, 43). — $C_{21}H_{42}O_2NI + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: ca. 90—93°.

β'-Jod-β-lauroylamino-isopropylalkohol, Laurinsäure-[γ-jod-β-oxy-propylamid], N-Lauroyl-γ-jod-β-oxy-propylamin $C_{15}H_{30}O_2NI$ = $CH_2I\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{10}\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Laurinsäure-[γ-chlor-β-oxy-propylamid] mit Natriumjodid in Acetessigester unter Lichtabschluß (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 52). — Nadeln oder Blätter (aus verd. Methanol). F: 55—56° (unter Gelbfärbung).

1.3-Diamino-propanol-(2), 1.3-Diamino-2-oxy-propan, β.β'-Diamino-isopropylalkohol, Bis-aminomethyl-carbinol, β-Oxy-trimethylendiamin $C_3H_{10}ON_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 290). *B.* Das Dihydrochlorid entsteht aus [Benzalaminomethyl]-äthylenoxyd (Syst. Nr. 2640) durch Aufbewahren mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak und Behandeln des nach dem Verdampfen zurückbleibenden Sirups mit Salzsäure (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* **54**, 1650). Zur Bildung durch Erhitzen von β.β'-Diphthalimido-isopropylalkohol mit konz. Salzsäure (H **4**, 290) vgl. a. MANN, *Soc.* **1927**, 2913. — $C_3H_{10}ON_2 + 2HCl$. Hygroskopische Prismen (aus Wasser + Alkohol + Äther). F: ca. 175—177° (BE., R., BR.). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol und Äther. — Oxalat $C_3H_{10}ON_2 + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 215° (BE., R., BR.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther, Essigester und ähnlichen Lösungsmitteln.

Dihydroxo-bis-[1.3-diamino-propanol-(2)]-kobalt(III)-chlorid $[\{(NH_2\cdot CH_2)_2CH(OH)\}_2Co(OH)_2]Cl$. *B.* Durch Erhitzen von β.β'-Diamino-isopropylalkohol-dihydrochlorid und Aquopentamminkobalt(III)-chlorid in wäßr. Natronlauge (MANN, *Soc.* **1927**, 2914). Dunkelrote Nadeln (aus heißem Wasser). — Dihydroxo-bis-[1.3-diamino-propanol-(2)]-kobalt(III)-jodid $[\{(NH_2\cdot CH_2)_2CH(OH)\}_2Co(OH)_2]I$. *B.* Aus dem vorangehenden Salz bei der Einw. von Kaliumjodid (M.). Tiefrote Blättchen (aus Wasser). — Dihydroxo-bis-

[1.3-diamino-propanol-(2)]-kobalt(III)-rhodanid $[\{(NH_2\cdot CH_2)_2CH(OH)\}_2Co(OH)_2]$ SCN. Dunkelrote Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 230° und zersetzt sich bei 240—250° (M.). – Bis-[1.3-diamino-propanol-(2)]-nickel(II)-dijodid $[\{(NH_2\cdot CH_2)_2CH(OH)\}_2Ni]I_2$. *B.* Durch Erhitzen von β.β'-Diamino-isopropylalkohol-dihydrochlorid mit Nickel(II)-chlorid in wäßr. Natronlauge und nachfolgendes Behandeln der Reaktions-Lösung mit Kaliumjodid (M.). Tiefblauviolette Krystalle (aus Wasser). F: 239—242° (Zers.) (M.). Leicht löslich in Wasser. — Bis-[1.3-diamino-propanol-(2)]-nickel(II)-dirhodanid $[\{(NH_2\cdot CH_2)_2 CH(OH)\}_2Ni](SCN)_2$. Blaßviolette Krystalle (aus heißem Wasser). Sintert bei 105° und schmilzt bei 161—163° zu einer blauen Flüssigkeit (M.). — Bis-[1.3-diaminopropanol-(2)]-nickel(II)-bis-[d-campher-β-sulfonat] $[\{(NH_2\cdot CH_2)_2CH(OH)\}_2Ni](-O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. Hellbläulichviolette Krystalle (aus Alkohol). $[\alpha]^{15}_{406,9}$: +51,5° (Alkohol; c = 1,75) (M.). — 1.3-Diamino-propanol-(2)-bis-[aci-3-nitro-d-campher]-nickel(II) $\left[\left\{(NH_2\cdot CH_2)_2CH(OH)\right\}\left\{C_8H_{14}{<}{CO \atop C:NO_2}\right\}_2 Ni\right]$. Krystallisiert aus Benzol als olivgrünes Pulver mit 1 Mol Benzol, das bei 80° im Vakuum abgegeben wird. Färbt sich bei 210° schwarz (M.). $[\alpha]^{15}_{546,1}$: +266° (Chloroform; p = 0,27).

Pikrat $C_3H_{10}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 240—241° (Zers.) (BERGMANN, RADT, BRAND, *B.* **54**, 1650).

3-Amino-1-dimethylamino-propanol-(2), N.N-Dimethyl-β-oxy-trimethylendiamin, Dimethyl-[β-oxy-γ-amino-propyl]-amin $C_5H_{14}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-1-amino-propanol-(2) mit Dimethylamin in Alkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 479354; *Frdl.* **16**, 2896). Beim Erhitzen von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid mit einer alkoh. Dimethylamin-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure (I. G. F., D.R.P. 479354). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{28}: 103°. — Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch.

[β-Oxy-trimethylen]-bis-trimethylammoniumhydroxyd, N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-β-oxy-trimethylenbisammoniumhydroxyd $C_9H_{26}O_3N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ (H 290). *B.* Beim Einleiten von Trimethylamin in auf 170° erhitztes α-Dijodhydrin (I. G. Farbenind., D.R.P. 462843; *Frdl.* **16**, 2844). Durch allmähliches Versetzen von β.β'-Dimethylamino-isopropylalkohol mit Methyljodid in Benzol unter Kühlen (I. G. F.). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 235° und schmilzt bei 270—275° unter Zersetzung (I. G. F.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (I. G. F.). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1158. Findet unter der Bezeichnung Jodisan als Arzneimittel in der Jodtherapie Verwendung (WOBBE, *Ar.* **1925**, 385; BIX, *C.* **1926** I, 1232; WEISS, *Z. ang. Ch.* **40**, 400; ANONYMUS, *Pharm. Z.* **70**, 612).

[β-Acetoxy-trimethylen]-bis-trimethylammoniumhydroxyd, N.N.N.N'.N'.N'-Hexamethyl-β-acetoxy-trimethylenbisammoniumhydroxyd $C_{11}H_{28}O_4N_2 = (CH_3)_3 N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1158.

3-Amino-1-diäthylamino-propanol-(2), N.N-Diäthyl-β-oxy-trimethylendiamin, Diäthyl-[β-oxy-γ-amino-propyl]-amin $C_7H_{18}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH\cdot(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-2-oxy-propylamin-hydrochlorid mit Diäthylamin in Alkohol (I. G. Farbenind., D.R.P. 479354; *C.* **1929** II, 3163; *Frdl.* **16**, 2896). Durch kurzes Erhitzen von Diäthyl-[β.γ-oxido-propyl]-amin (H **18**, 583) mit 20%igem methylalkoholischem Ammoniak auf 100° (I. G. F., D.R.P. 473219; *C.* **1929** II, 350; *Frdl.* **16**, 2836). Beim Erhitzen von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid (E I **21**, 360) mit Diäthylamin in Alkohol zum Sieden, Abdestillieren des Alkohols und anschließenden Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure (I. G. F., D.R.P. 479354). — Farbloses, charakteristisch riechendes Öl. Kp_{30}: 114—115° (I. G. F., D.R.P. 479354); Kp_{30}: 120—130°; Kp_{760}: 223° (I. G. F., D.R.P. 473219). Mischbar mit Wasser und Äther (I. G. F., D.R.P. 473219). — Hydrochlorid. Äußerst hygroskopisch (I. G. F., D.R.P. 479354).

3-Äthylamino-1-diäthylamino-propanol-(2), N.N.N'-Triäthyl-β-oxy-trimethylendiamin $C_9H_{22}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diäthyl-[β.γ-oxido-propyl]-amin (H **18**, 583) mit alkoh. Äthylamin-Lösung im Rohr auf 120—130° (I. G. Farbenind., D.R.P. 473219; *C.* **1929** II, 350; *Frdl.* **16**, 2836). — Farbloses, schwach riechendes Öl. Kp: 230—232°.

[β-Oxy-trimethylen]-bis-triäthylammoniumhydroxyd, N.N.N.N'.N'.N'-Hexaäthyl-β-oxy-trimethylenbisammoniumhydroxyd $C_{15}H_{38}O_3N_2 = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. — Dijodid $C_{15}H_{36}ON_2I_2$. *B.* Aus symm. Bis-diäthylamino-isopropylalkohol (H **4**, 291) und Äthyljodid (REBOUL, *C. r.* **97** [1883], 1490). Konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1159.

[β-Acetoxy-trimethylen]-bis-triäthylammoniumhydroxyd, N.N.N.N'.N'.N'-Hexaäthyl-β-acetoxy-trimethylenbisammoniumhydroxyd $C_{17}H_{40}O_4N_2$ = $(C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1159.

[β.β'-Diamino-isopropyl]-rhodanid, 1.3-Diamino-2-rhodan-propan, β-Rhodan-trimethylendiamin $C_4H_9N_3S = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_2\cdot NH_2$. — $[\{(NH_2\cdot CH_2)_2\cdot CH(SCN)\}_2Ni](SCN)_2$. *B.* Durch Kochen des Salzes $[\{(NH_2\cdot CH_2)_2\cdot CHBr\}_2Ni](SCN)_2$ (S. 700) mit Wasser (MANN, *Soc.* **1927**, 2913). Tiefblaue Prismen. F: 247—248° (Zers.).

3. ***Aminoderivate des Propanols-(1) oder des Propanols-(2).***

2-Chlor-3-diäthylamino-propanol-(1) oder 3-Chlor-1-diäthylamino-propanol-(2) $C_7H_{16}ONCl = HO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ oder $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. — $2C_7H_{16}ONCl + H_2PtCl_6$. *B.* Aus Diäthyl-[β.γ-oxido-propyl]-amin (H **18**, 583), Salzsäure und Platinchlorid (REBOUL, *C. r.* **97** [1883], 1557). Granatrote Prismen.

3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_4H_{10}O$.

1. ***Aminoderivate des Butanols-(1)*** $C_4H_{10}O = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot OH$.

3-Methylamino-butanol-(1), γ-Methylamino-butylalkohol, Methyl-[4-oxy-butyl-(2)]-amin $C_5H_{13}ON = CH_3\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von β-Methylamino-butyraldehyd mit Natriumamalgam unter Zufügen von verd. Essigsäure (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 175). — Öl, das nach längerer Zeit dickflüssig wird. Kp_{14}: 65°. Löslich in Wasser.

3-Dimethylamino-butanol-(1), γ-Dimethylamino-butylalkohol, Dimethyl-[4-oxy-butyl-(2)]-amin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von β-Dimethylamino-butyraldehyd-hydrochlorid mit Natriumamalgam in Gegenwart von Natriumacetat unter Zufügen von verd. Essigsäure (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 177). Aus β-Dimethylamino-buttersäure-äthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 417; *C.* **1924** I, 1669). — Flüssigkeit von sehr schwach campherartigem Amingeruch. Kp_{760}: 178—180° (B.); Kp_{14}: 78° (M., H.). D_4^{20}: 0,896; n_D^{20}: 1,4408 (B.). Löslich in Wasser (M., H.). — Liefert ein öliges Hydrochlorid (B.). — Chloroaurat. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 130—132° (M., H.).

γ-Dimethylamino-butylalkohol-hydroxymethylat, Trimethyl-[4-oxy-butyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid $C_7H_{18}ON\cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Methyljodid in wenig Alkohol (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 177). Blättchen (aus Alkohol). F: 242° (M., H.), 262—263° (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 418; *C.* **1924** I, 1669).

3-Äthylamino-butanol-(1), γ-Äthylamino-butylalkohol $C_6H_{15}ON = CH_3\cdot CH(NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Reduktion von β-Äthylamino-buttersäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 424; *C.* **1924** I, 1669). — Flüssigkeit. Kp: ca. 187°. Bildet ein viscoses Hydrochlorid.

3-Diäthylamino-butanol-(1), γ-Diäthylamino-butylalkohol $C_8H_{19}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von β-Diäthylamino-butyraldehyd mit 3%igem Natriumamalgam unter Zufügen von verd. Essigsäure (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 178). — Öl. Kp_{13}: 85°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert ein krystallisiertes Chloroaurat und ein festes Jodmethylat.

2. ***Aminoderivate des Butanols-(2)*** $C_4H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

1-Amino-butanol-(2), Aminomethyl-äthyl-carbinol, β-Oxy-butylamin $C_4H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 292). *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von 1-Nitro-butanol-(2) (TORDOIR, *Bl. Acad. Belgique* **1901**, 695; *C.* **1902** I, 716) vgl. DE MONTMOLLIN, ACHERMANN, *Helv.* **12**, 875. Beim Aufbewahren von Äthyl-äthylenoxyd (Syst. Nr. 2362) mit 25%igem Ammoniak unter Wasserkühlung (DE M., MATILE, *Helv.* **7**, 111; DE M., A.). — Dicke Flüssigkeit mit Amingeruch. Kp: 168—170° (DE M., M.); Kp_{12}: 75—77° (DE M., A.). — Behandelt man die wäßr. Lösung von 1-Amino-butanol-(2) mit 1 Mol Äthylenoxyd erst unter Eiskühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur, behandelt das Amingemisch in benzolischer Lösung mit Kalium und läßt auf das Alkoholat-Gemisch Äthylbromid einwirken, so entstehen β-Äthoxy-butylamin, [β-Äthoxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin und Bis-[β-äthoxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin (DE M., A.). — Pikrolonat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (DE M., M.).

1-Amino-2-äthoxy-butan, Äthyl-[1-amino-butyl-(2)]-äther, β-Äthoxy-butylamin $C_6H_{15}ON = C_2H_5\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 292). *B.* Zur Bildung nach BOOKMAN (*B.* **28** [1895], 3112) vgl. DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 611; DE M., ACHERMANN,

Helv. **12**, 876. — Kp_{720}: 139—141° (DE M., A.). — Pikrolonat $C_6H_{15}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 169—170° (DE M., A.).

1-[β-Oxy-äthylamino]-2-äthoxy-butan, [β-Oxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin $C_8H_{19}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Ein unreines Präparat entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von α-Chlor-β-äthoxy-butan mit β-Amino-äthylalkohol in Alkohol im Autoklaven bei 200°; wurde über das Nitrosamin (s. u.) isoliert (DE MONTMOLLIN, MATILE, *Helv.* **12**, 871). Die reine Verbindung entsteht durch Behandlung von β-Äthoxy-butylamin mit 1 Mol Äthylenoxyd (DE M., ACHERMANN, *Helv.* **12**, 878). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 115—117° (DE M., A.). — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im Rohr auf 160° [β-Brom-äthyl]-[β-brom-butyl]-amin (DE M., A.). — Pikrolonat. F: 125—126° (DE M., A.).

1-[β-Äthoxy-äthylamino]-2-äthoxy-butan, [β-Äthoxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin $C_{10}H_{23}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des [β-Oxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amins durch Einw. von Äthylbromid (DE MONTMOLLIN, ACHERMANN, *Helv.* **12**, 879). Man behandelt die wäßr. Lösung von 1-Amino-butanol-(2) mit 1 Mol Äthylenoxyd erst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur, läßt auf das erhaltene Oxyamin-Gemisch in benzolischer Lösung Kalium einwirken und behandelt das entstandene Alkoholat-Gemisch mit Äthylbromid (DE M., A., *Helv.* **12**, 876). — Kp_9: 105—107°; Kp_{720}: 210—212°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im Rohr auf 160° [β-Brom-äthyl]-[β-brom-butyl]-amin.

Bis-[β-oxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin $C_{10}H_{23}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Äthylenoxyd auf β-Äthoxy-butylamin (DE MONTMOLLIN, ACHERMANN, *Helv.* **12**, 879). — Kp_{11}: 162°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im Rohr auf 160° Bis-[β-brom-äthyl]-[β-brom-butyl]-amin.

Bis-[β-äthoxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin $C_{14}H_{31}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man behandelt die wäßr. Lösung von 1-Amino-butanol-(2) mit Äthylenoxyd erst unter Eiskühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur, läßt auf das erhaltene Oxyamin-Gemisch in benzolischer Lösung Kalium einwirken und behandelt das Alkoholat-Gemisch mit Äthylbromid (DE MONTMOLLIN, ACHERMANN, *Helv.* **12**, 876). — Kp_{12}: 140—142°. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) im Rohr auf 160° Bis-[β-brom-äthyl]-[β-brom-butyl]-amin.

Bis-[β-äthoxy-butyl]-amin, β.β'-Diäthoxy-dibutylamin $C_{12}H_{27}O_2N = [C_2H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2]_2NH$ (H 292). Zur Bildung nach BOOKMAN (*B.* **28** [1895], 3117) vgl. DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 611. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure Bis-[β-brom-butyl]-amin (DE M., Z.; vgl. B.).

[β-Oxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-nitrosamin $C_8H_{18}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf [β-Oxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-amin in saurer Lösung (DE MONTMOLLIN, MATILE, *Helv.* **12**, 872; DE M., ACHERMANN, *Helv.* **12**, 878). — Kp_{15}: 168—171° (DE M., M.); Kp_{10}: 165—166° (DE M., A.).

[β-Äthoxy-äthyl]-[β-äthoxy-butyl]-nitrosamin $C_{10}H_{22}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Gelbes Öl von würzigem Geruch. Kp: 150—152° (DE MONTMOLLIN, ACHERMANN, *Helv.* **12**, 878).

3-Dimethylamino-butanol-(2), Methyl-[α-dimethylamino-äthyl]-carbinol, Dimethyl-[3-oxy-butyl-(2)]-amin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin auf 3-Chlor- oder 3-Brom-butanol-(2) sowie auf α.α'-Dimethyl-äthylenoxyd (Syst. Nr. 2362) (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] **31**, 429). — Kp: 145°; Kp_{18}: 53°.

3-Diäthylamino-butanol-(2), Methyl-[α-diäthylamino-äthyl]-carbinol, Diäthyl-[3-oxy-butyl-(2)]-amin $C_8H_{19}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. *B.* Analog 3-Dimethylamino-butanol-(2) unter Verwendung von Diäthylamin (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] **31**, 429). — Kp: 167—172°; Kp_{16}: 74°.

4-Amino-butanol-(2), Methyl-[β-amino-äthyl]-carbinol, γ-Oxy-butylamin $C_4H_{11}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

a) ***Rechtsdrehendes 4-Amino-butanol-(2)*** $C_4H_{11}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom und Barytwasser auf rechtsdrehendes γ-Oxy-n-valeriansäureamid (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 172). Beim Kochen von linksdrehendem N.N'-Bis-[γ-oxy-butyl]-harnstoff mit Barytwasser (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 573). Ein optisch unreines Präparat entsteht aus linksdrehendem N.N'-Bis-[γ-oxy-butyl]-harnstoff beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135° (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 171). — $[\alpha]_D^{25}$: +13,3° (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 172). — Liefert bei der Einw. von Kaliumnitrit und Salzsäure rechtsdrehendes Butandiol-(1.3) (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 173, 573). — $2C_4H_{11}ON + H_2PtCl_6$.

Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 208° (Zers.) (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 172, 573). $[\alpha]_D^{22}$: +8,6° (Wasser; c = 9) (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 573).

Linksdrehender N.N'-Bis-[γ-oxy-butyl]-harnstoff $C_9H_{20}O_3N_2$ = $[CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus rechtsdrehendem γ-Oxy-n-valeriansäure-hydrazid beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° und nachfolgenden Kochen mit 50%igem Alkohol (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* **69**, 170). — Krystalle. F: 95—96°; $[\alpha]_D^{22}$: —37,3° (Alkohol; c = 4) (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 171), —45° (Alkohol; c = 3) (L., H., *J. biol. Chem.* **69**, 572). — Überführung in rechtsdrehendes 4-Amino-butanol-(2) s. im vorangehenden Artikel.

b) ***Derivate des inaktiven 4-Amino-butanols-(2).***

4-Amino-2-methoxy-butan, Methyl-[4-amino-butyl-(2)]-äther, γ-Methoxy-butylamin $C_5H_{13}ON$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der nachfolgenden Verbindung (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 613). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 128—130°. — Pikrat. F: 110—112°.

4-Amino-2-äthoxy-butan, Äthyl-[4-amino-butyl-(2)]-äther, γ-Äthoxy-butylamin $C_6H_{15}ON$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 292). *B.* Durch Hydrierung von β-Äthoxy-butyronitril (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 612). Neben anderen Produkten bei der Einw. von in Toluol suspendiertem Natrium auf eine alkoh. Lösung von Allylcyanid bei 50° (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* 7 [1927], 181). — Kp: 142—143° (DE M., Z.), 142—145° (S.). — Liefert mit Butylbromid Dibutyl-[γ-äthoxy-butyl]-amin (S.).

4-Amino-2-propyloxy-butan, Propyl-[4-amino-butyl-(2)]-äther, γ-Propyloxy-butylamin $C_7H_{17}ON$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog wie die vorangehende Verbindung (DE MONTMOLLIN, ZOLLIKER, *Helv.* **12**, 613). — Flüssigkeit. Kp: 160°. — Pikrat $C_7H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 101°.

4-Dimethylamino-butanol-(2), Methyl-[β-dimethylamino-äthyl]-carbinol, Dimethyl-[γ-oxy-butyl]-amin $C_6H_{15}ON$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (E I 440). *B.* Beim Kochen von 4-Dimethylamino-butanon-(2) mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (MANNICH, HOF, *Ar.* **1927**, 590). Aus 1.1-Dimethyl-3-oxo-pyrrolidiniumchlorid (Syst. Nr. 3179) durch Reduktion mit Natriumamalgam und Salzsäure oder durch elektrolytische Reduktion an Bleikathoden (M., GOLLASCH, *B.* **61**, 263). — Öl. Kp_{11}: 60—62° (M., H.).

4-Dibutylamino-2-äthoxy-butan, Dibutyl-[γ-äthoxy-butyl]-amin, γ-Äthoxy-tributylamin $C_{14}H_{31}ON$ = $(CH_3\cdot[CH_2]_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Butylbromid auf γ-Äthoxy-butylamin, zuletzt auf dem Wasserbad (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* 7, 181; *C.* **1928** I, 2076). — Kp: ca. 204°. D^{26}: 0,8208. n_D^{27}: 1,427. — $2C_{14}H_{31}ON + H_4Fe(CN)_6$. Schwer löslich in Wasser.

3. ***Aminoderivate des 2-Methyl-propanols-(2)*** $C_4H_{10}O$ = $(CH_3)_3C\cdot OH$.

1-Amino-2-methyl-propanol-(2), Amino-tert.-butylalkohol, Dimethyl-amino-methyl-carbinol, Amino-trimethylcarbinol, β-Oxy-isobutylamin $C_4H_{11}ON$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (H 292). *B.* Durch Kochen von N-[β-Oxy-isobutyl]-phthalimid mit 8%iger Schwefelsäure (DERSIN, *B.* **54**, 3159). — Aminartig riechendes Öl. Sehr leicht löslich in Wasser (D.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° unter Verharzung und Bildung von Ammoniumbromid (KRASSUSKI, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 62; *C.* **1929** II, 2174). Das Hydrochlorid und das Phosphat zersetzen sich beim Erhitzen auf 110—120° unter Bildung von Isobutyraldehyd (KR.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° entstehen 2-Chlor-1-amino-2-methyl-propan-hydrochlorid und geringe Mengen Dimethyl-chlormethyl-carbinol (D.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + absol. Äther). F: 70—72° (D.). Sehr hygroskopisch (D.). — Phosphat. F: 109—110° (KR.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich (D.). — $2C_4H_{11}ON + H_2PtCl_6$. Gelbe hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.) (D.). Pikrat $C_4H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 165—175° (DERSIN, *B.* **54**, 3160).

Trimethyl-[β-oxy-isobutyl]-ammoniumhydroxyd, β.β-Dimethyl-cholin $C_7H_{19}O_2N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ (E I 440). Physiologisches Verhalten: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine [Basel 1940], S. 140, 147; HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **6** [1914/15], 482.

Trimethyl-[β-acetoxy-isobutyl]-ammoniumhydroxyd, O-Acetyl-β.β-dimethyl-cholin $C_9H_{21}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **6** [1914/15], 504.

1-Äthylamino-2-methyl-propanol-(2), Äthylamino-trimethylcarbinol, Äthyl-[β-oxy-isobutyl]-amin $C_6H_{15}ON$ = $C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylamin in wäßr. Lösung mit Isobutylenoxyd oder Isobutylenchlorhydrin im Rohr auf 100° (KRASSUSKI, KUZENOSS, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 75, 76; *C.* **1929** II, 2174). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp: 149—156°; D_0^0: 0,8896; D_0^{20}: 0,8715 (KR., KU.). — $C_6H_{15}ON + HCl$.

Schuppen (aus Alkohol + Essigester). F: 153° (Kr., Ku.). — $C_6H_{15}ON + 2HCl$. Sirup. Krystallisiert beim Abkühlen (Kr., Kossenko, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 206; *C.* 1929 II, 2874).

1-Diäthylamino-2-methyl-propanol-(2), Diäthylamino-trimethylcarbinol, Diäthyl-[β-oxy-isobutyl]-amin $C_8H_{19}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Chlor-tert.-butylalkohol und wäßr. Diäthylamin-Lösung auf dem Wasserbad (Krassuski, Stepanow, *J. pr.* [2] 115, 323). Beim Erhitzen von 1 Mol Isobutylenoxyd mit 2 Mol einer 70%igen wäßrigen Lösung von Diäthylamin im Rohr bei 100° (Kr., St.). — Dickliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp_{761}: 164—165°. D_0^0: 0,8608; D_0^{20}: 0,8441. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser; erhöhte Temperatur vermindert die Löslichkeit in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich. — $2C_8H_{19}ON + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Pikrat $C_8H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 99—100°.

4. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_5H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des Pentanols-(1)* $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$.

5-Amino-pentanol-(1), ε-Amino-n-amylalkohol, ε-Oxy-n-amylamin $C_5H_{13}ON = H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$ (E I 441). *B.* Neben Tetrahydrofurfurylamin bei der Reduktion von Tetrahydrofurfuroloxim mit Natrium in siedendem Alkohol (Williams, *B.* 60, 2511). Durch Reduktion von Tetrahydrofurfurylamin mit Wasserstoff und Platinoxyd unter 1,5—2 Atm. Druck (Kenmatsu, Takamoto, *J. pharm. Soc. Japan* 1927, Nr. 544, S. 74; *C.* 1927 II, 1029; vgl. T., *C.* 1928 I, 2399). Beim Behandeln von Phthalimid-Kalium mit Pentamethylendibromid im Ölbad und Verseifen des entstandenen N-[ε-Brom-n-amyl]-phthalimids durch heiße wäßrige Kalilauge (Putochin, *B.* 59, 630; *C.* 1926 I. 318). Krystalle. F: 27—28° (P.). Kp: 221—222° (korr.) (P.); Kp_{16}: 122° (K., T.); Kp_{10}: 110—112° (W.). D_4^{17}: 0,9488 (P.). n_D^{17}: 1,4618 (P.), 1,4619 (W.). Sehr schwer löslich in Benzol und Äther; mischbar mit Alkohol und Wasser (P.). Absorbiert aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd (P.). — Bei der Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure entsteht ε-Jod-n-amylamin. — Hydrochlorid. Schlecht krystallisierende gelbliche Masse (W.). — $2C_5H_{13}ON + H_2PtCl_6$. Schuppen (aus Alkohol + Äther). F: 185—186° (K., T.), 180° (P.). — Pikrat. F: 132—133° (K., T.).

Bis-[ε-amino-n-amyl]-sulfid, ε.ε'-Diamino-di-n-amylsulfid $C_{10}H_{24}N_2S = (H_2N \cdot [CH_2]_5)_2S$. *B.* Durch Verseifung von Bis-[ε-benzoylamino-n-amyl]-sulfid mit konz. Salzsäure im Rohr bei 140° (Földi, *B.* 62, 1708). — Öl, das begierig Kohlensäure anzieht. Kp_1: 141—143°. Schwer löslich in Äther, leicht in Butylalkohol. — $C_{10}H_{24}N_2S + 2HCl$. Schuppen (aus Alkohol + Äther). F: 240—245° (Zers.). — Carbonat. Unlöslich in Äther. — Pikrat. Schuppen (aus Alkohol). F: 179° (unkorr.).

Bis-[ε-amino-n-amyl]-disulfid, ε.ε'-Diamino-di-n-amyldisulfid $C_{10}H_{24}N_2S_2 = (H_2S \cdot [CH_2]_5)_2S_2$. *B.* Durch Verseifung von Bis-[ε-benzamino-n-amyl]-disulfid mit konz. Salzsäure im Rohr bei 130—140° (Földi, *B.* 62, 1709). — Öl. Kp_1: 135—140° (Zers.). — Scheidet bereits nach wenigen Stunden Schwefel ab. — $C_{10}H_{24}N_2S_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Bis-[ε-guanidino-n-amyl]-sulfid, ε.ε'-Diguanidino-di-n-amylsulfid $C_{12}H_{28}N_6S = \{HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_5\}_2S$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Bis-[ε-amino-n-amyl]-sulfid und S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in siedendem Alkohol (Földi, *B.* 62, 1709). — Krystallin. — $C_{12}H_{28}N_6S + 2HBr$. Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 123—125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. F: 148—150° (unkorr.) (Földi, *B.* 62, 1709).

Bis-[ε-guanidino-n-amyl]-disulfid, ε.ε'-Diguanidino-di-n-amyldisulfid $C_{12}H_{28}N_6S_2 = \{HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_5\}_2S_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Bis-[ε-amino-n-amyl]-disulfid und S-Äthyl-isothioharnstoff-hydrobromid in siedendem Alkohol; wurde über das Pikrat isoliert (Földi, *B.* 62, 1709). — Pikrat. F: ca. 162—165° (unkorr.).

2. *Aminoderivate des Pentanols-(2)* $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

4-Dimethylamino-pentanol-(2), Methyl-[β-dimethylamino-propyl]-carbinol, Dimethyl-[4-oxy-pentyl-(2)]-amin $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Wasserstoff auf Acetylaceton und 33%ige Dimethylamin-Lösung in Gegenwart von kolloidem Platin unter 3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur (Skita, Keil, *B.* 62, 1151; *Z. ang. Ch.* 42, 503). — Kp_{11}: 61—62°.

5-Diäthylamino-pentanol-(2), Methyl-[γ-diäthylamino-propyl]-carbinol, Diäthyl-[δ-oxy-n-amyl]-amin $C_9H_{21}ON = (C_2H_5)_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Diäthylamino-pentanon-(2) mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in der Kälte (I. G. Farbenind., D. R. P. 486079; *C.* 1930 I, 1006; *Frdl.* 16, 2683). — Kp_{15}: 97°.

1.3-Bis-dimethylamino-pentanol-(2), [Dimethylamino-methyl]-[α-dimethylamino-propyl]-carbinol $C_9H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Brommethyl-[α-brom-propyl]-carbinol durch Behandeln mit Dimethylamin in Benzol im Rohr bei 115—125° (DELABY, *C. r.* **176**, 1154; *A. ch.* [9] **20**, 75). — Kp_{27}: 107—108°. $D_4^{19,5}$: 0,8907. $n_D^{23,5}$: 1,4450. — Pikrat. F: 175°.

1.3-Bis-diäthylamino-pentanol-(2), [Diäthylaminomethyl]-[α-diäthylamino-propyl]-carbinol $C_{13}H_{30}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Brommethyl-[α-brom-propyl]-carbinol und Diäthylamin im Rohr, zuerst bei 110—120°, dann bei 130° (DELABY, *C. r.* **176**, 1154; *A. ch.* [9] **20**, 77). — Kp_{20}: 136—138°. D_4^{19}: 0,879. n_D^{18}: 1,4508. — Pikrat. F: 102—103°.

3. ***Aminoderivate des Pentanols-(3)*** $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-pentanol-(3), Äthyl-[β-dimethylamino-äthyl]-carbinol, β-Dimethylamino-diäthylcarbinol, Dimethyl-[γ-oxy-n-amyl]-amin $C_7H_{17}ON = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (E I 441). *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf 1-Chlor-3-acetoxy-pentan und Verseifung des entstandenen Basengemisches mit Natriumäthylat-Lösung (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **27**, 556). — Kp_{12}: 64°; Kp_{16}: 70°.

1-Dimethylamino-3-acetoxy-pentan-hydroxymethylat, Trimethyl-[γ-acetoxy-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{22}O_2N\cdot I$. F: 164° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **27**, 556).

1.2-Bis-dimethylamino-pentanol-(3), Äthyl-[α.β-bis-dimethylamino-äthyl]-carbinol, α.β-Bis-dimethylamino-diäthylcarbinol $C_9H_{22}ON_2 = C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Äthyl-[α.β-dibrom-äthyl]-carbinol und Dimethylamin in Benzol im Rohr bei 115—125° (DELABY, *C. r.* **176**, 1154; *A. ch.* [9] **20**, 74). — Kp_{25}: 107° bis 108°. $D_4^{19,5}$: 0,898. $n_D^{22,5}$: 1,4450. — Pikrat $C_9H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 191°.

4. ***Aminoderivate des 2-Methyl-butanols-(2)*** $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2OH$.

1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2), Methyl-dimethylaminomethyl-äthyl-carbinol $C_7H_{17}ON = C_2H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$.

a) ***Rechtsdrehende Form.*** *B.* Durch Spaltung von inakt. 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) mit l-α-[Naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure in Essigester; man erhält die freie Base durch Verreiben des entstandenen Salzes mit der theoretischen Menge Natronlauge (FOURNEAU, RIBAS, *An. Soc. españ.* **25**, 402, 406; *C.* **1928** I, 1175). — Kp_{15}: 55°. $[\alpha]_D^{20}$: +7,7° (Wasser; c = 16). — Liefert mit Benzoylchlorid in Benzol linksdrehendes Stovain (Syst. Nr. 908).

b) ***Linksdrehende Form.*** *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form; die so erhaltene noch optisch unreine Base wurde über das Salz mit d-α-[Naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure gereinigt (FOURNEAU, RIBAS, *An. Soc. españ.* **25**, 403; 406, 408; *C.* **1928 I**, 1175). — Kp_{15}: 55°. $[\alpha]_D^{11}$: —7,6° (Wasser; c = 18). — Liefert mit Benzoylchlorid in Benzol rechtsdrehendes Stovain (Syst. Nr. 908).

c) ***Inaktive Form*** $C_7H_{17}ON = C_2H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 294; E I 442). *B.* Aus Methyl-brommethyl-äthyl-carbinol und Dimethylamin in Benzol im Rohr bei 125° (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] **31**, 429). — Kp: 144—146°; Kp_{18}: 53° (F., P.). — Läßt sich mit Hilfe von opt.-akt. α-[Naphthyl-(2)-oxy]-propionsäure in die opt.-akt. Komponenten zerlegen (FOURNEAU, RIBAS, *An. Soc. españ.* **25**, 402, 406; *C.* **1928** I, 1175).

1-Dimethylamino-2-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthoxy]-2-methyl-butan $C_9H_{18}O_2NCl_3 = CCl_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Chloral auf 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) (FOURNEAU, BRYDOWNA, *Bl.* [4] **43**, 1025). — Kp_{10}: 56—58°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronlauge unter Abscheidung von Chloroform. Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in Benzol das Benzoylderivat und Stovain (Syst. Nr. 908). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 128—130° (Zers.).

1-Dimethylamino-2-[β.β.β-trichlor-α-acetoxy-äthoxy]-2-methyl-butan $C_{11}H_{20}O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus der vorangehenden Verbindung durch Einw. von Acetylchlorid in Aceton unter Kühlung (FOURNEAU, BRYDOWNA, *Bl.* [4] **43**, 1026). — Kp: 158—160°. — $C_{11}H_{20}O_3NCl_3 + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 193°.

1-Dimethylamino-2-acetoxy-2-methyl-butan $C_9H_{19}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (H 294). *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von Acetylbromid auf 1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2) in Benzol (CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 189; *C.* **1921** III, 796). — Physiologische Wirkung: C., R. — $C_9H_{19}O_2N + HBr$. Hygroskopischer als das Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Dimethylamino-2-propionyloxy-2-methyl-butan $C_{10}H_{21}O_2N = C_2H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Physiologisches Verhalten: CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 197; *C.* **1921** III, 796. — $C_{10}H_{21}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroaurat. Krystalle.

1-Dimethylamino-2-butyryloxy-2-methyl-butan $C_{11}H_{23}O_2N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen. — Physiologisches Verhalten: CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 198; *C.* **1921** III, 796. — $C_{11}H_{23}O_2N + HCl$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{23}O_2N + HAuCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 61—62°.

1-Dimethylamino-2-isovaleryloxy-2-methyl-butan $C_{12}H_{25}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (H 294; E I 442). Physiologische Wirkung: CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 199; *C.* **1921** III, 796. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Benzol). Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{25}O_2N + HAuCl_4$. Krystalle mit $1 H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 77—78°.

1-Dimethylamino-2-diäthylacetoxy-2-methyl-butan $C_{13}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (E I 442). Physiologisches Verhalten: CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 201; *C.* **1921** III, 796. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Benzol). Ist hygroskopisch. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{13}H_{27}O_2N + HAuCl_4$. F: 100—101°.

1-Dimethylamino-2-önanthoyloxy-2-methyl-butan $C_{14}H_{29}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog 1-Dimethylamino-2-acetoxy-2-methyl-butan (S. 745). — Physiologisches Verhalten: CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 199; *C.* **1921** III, 796. — $C_{14}H_{29}O_2N + HCl$. Krystalle (aus heißem Benzol + absol. Äther). Ist sehr hygroskopisch. Spuren von Wasser verhindern die Krystallisation. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

1-Dimethylamino-2-palmitoyloxy-2-methyl-butan $C_{23}H_{47}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Analog 1-Dimethylamino-2-acetoxy-2-methyl-butan (s. o.). — Physiologische Wirkung: CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 201; *C.* **1921** III, 796. — $C_{23}H_{47}O_2N + HCl$. Wachsartige Blättchen. Ist sehr hygroskopisch. F: 61—62°. — $C_{23}H_{47}O_2N + HAuCl_4$. F: 58—59°.

1-Dimethylamino-2-ω-undecenoyloxy-2-methyl-butan $C_{18}H_{35}O_2N = CH_2{:}CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2N(CH_3)_2$. *B.* Analog 1-Dimethylamino-2-acetoxy-2-methyl-butan (S. 745). — Physiologisches Verhalten: CANO, RANEDO, *An. Soc. españ.* [2] **18**, 200; *C.* **1921** III, 796. — $C_{18}H_{35}O_2N + HCl$. Wachsartige Blättchen. Sehr hygroskopisch. Schwer löslich in Wasser; die Lösung schäumt beim Schütteln.

Trimethyl-[β-oxy-β-methyl-butyl]-ammoniumhydroxyd, β-Methyl-β-äthyl-cholin $C_8H_{21}O_2N = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 294; E I 443). Physiologisches Verhalten: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine [Basel 1940], S. 140, 147; HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **6**, 482.

Acetat $C_{10}H_{23}O_3N = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Physiologisches Verhalten: HUNT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **6** [1914/15], 493.

1-Diäthylamino-2-methyl-butanol-(2), Methyl-diäthylaminomethyl-äthyl-carbinol $C_9H_{21}ON = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (E I 443). *B.* Aus Methyl-brommethyl-äthyl-carbinol und Diäthylamin in Benzol (FOURNEAU, PUYAL, *Bl.* [4] **31**, 430). — Kp_{30}: 94°.

3-Amino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[α-amino-äthyl]-carbinol $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ (H 294). *B.* Bei 24-stdg. Schütteln von 3-Brom-2-methyl-butanol-(2) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (READ, REID, *Soc.* **1928**, 1491). Aus Trimethyläthylenoxyd und Ammoniak (KRASSUSKI, KOSSENKO, *Ukr. chemič. Ž.* **4** [1929], 205). — Hellgelbes Öl. Kp_{16}: 60—62° (READ, REID). — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° erfolgt Verharzung und Bildung von Ammoniumbromid (KR., *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 61; *C.* **1929** II, 2174). Bei der Einw. von salpetriger Säure oder beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht Methylisopropylketon (KR., *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 62). — $2C_5H_{13}ON + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Prismen. F: 186° (Zers.) (READ, REID). — Das d-Camphersulfonat schmilzt bei 144°, das d-α-Brom-camphersulfonat bei 170° (READ, REID).

3-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[α-dimethylamino-äthyl]-carbinol $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Dimethylamin und Trimethyläthylenoxyd in wäßr. Lösung im Rohr bei 100° (KRASSUSKI, *Ukr. chemič. Ž.* **1**, 65; *C.* **1925** II, 1674). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp: 155—156,5° (KR.). D_0^0: 0,8817; D_0^{20}: 0,8657 (KR.). Schwer löslich in Wasser (KR.). — Hydrochlorid. Sehr

hygroskopische Krystalle. — $C_7H_{17}ON + 3HCl$. F: 5—7° (in Chlorwasserstoff-Atmosphäre) (KR., KOSSENKO, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 207). — Pikrat $C_7H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 159—160° (KR.).

3-Äthylamino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[α-äthylamino-äthyl]-carbinol $C_7H_{17}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. Das Hydrochlorid und das Phosphat zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Methylisopropylketon (KRASSUSKI, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 63; *C.* **1929** II, 2174).

3-Diäthylamino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[α-diäthylamino-äthyl]-carbinol $C_9H_{21}ON = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Diäthylamin und Trimethyläthylenoxyd in wäßr. Lösung im Rohr bei 100° (KRASSUSKI, KIPRIJANOW, *Ukr. chemič. Ž.* 1, 68, 73; *C.* **1925** II, 1675). — Leichtbewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp_{747}: 182—184° (KR., KI.). D_0^0: 0,8721; D_0^{20}: 0,8564 (KR., KI.). Schwer löslich in kaltem, noch schwerer in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (KR., KI.). — Liefert in äther. Lösung bei Einw. von Benzoylchlorid 3-Diäthylamino-2-methyl-buten-(2) (KR., KI.). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle (KR., KI.). — $C_9H_{21}ON + 3HCl$. Dicke orangefarbene Flüssigkeit. Krystallisiert auch bei Abkühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung nicht (KR., KOSSENKO, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 207; *C.* **1929** II, 2874). — $2C_9H_{21}ON + H_2PtCl_6$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 175° (Zers.) (KR., KI.). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 86,5° (KRASSUSKI, KIPRIJANOW, *Ukr. chemič. Ž.* 1, 72).

Bis-[β-oxy-α.β-dimethyl-propyl]-amin $C_{10}H_{23}O_2N = HN[CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2(OH)]_2$. *B.* Aus Trimethyläthylenoxyd und Ammoniak (KRASSUSKI, KOSSENKO, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 207). — $C_{10}H_{23}O_2N + 2HCl$. Niedrigschmelzende Krystalle.

4-Amino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[β-amino-äthyl]-carbinol, γ-Oxy-isoamylamin $C_5H_{13}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-2-methyl-buten-(2) (S. 671) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* 17, 835). Entsteht ferner bei der Hydrolyse von Oxydihydrogalegin (s. u.) (B., W.).

4-Guanidino-2-methyl-butanol-(2), Dimethyl-[β-guanidino-äthyl]-carbinol, [γ-Oxy-isoamyl]-guanidin, Oxydihydrogalegin $C_6H_{15}ON_3 = HN{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Sulfat entsteht beim Kochen von Galeginpikrat mit verd. Schwefelsäure (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* 17, 834). Beim Kochen von Galeginsulfat mit wäßr. Oxalsäure-Lösung (H. MÜLLER, *Z. Biol.* 83, 251; *C.* **1926** I, 695; vgl. SCHENCK, KIRCHHOF, *H.* 158, 94). Bei der Einw. von faulendem Pankreas auf Galegin (M.). — Liefert bei der Hydrolyse 4-Amino-2-methyl-butanol-(2) (B., W.). — Physiologische Wirkung: M. — $2C_6H_{15}ON_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Das Krystallwasser wird bei 120—130° abgegeben (B., W.). Farnkrautähnliche Krystalle (aus Methanol). F: 205—206°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_6H_{15}ON_3 + H_2CO_3$. Krystalle. F: 189—190° (unkorr.; Zers.) (M.). — Pikrat $C_6H_{15}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 153—154° (B., W.), 155—156° (M.).

5. ***Aminoderivate des 2-Methyl-butanols-(3)*** $C_5H_{12}O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$.

1-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(3), Methyl-[β-dimethylamino-isopropyl]-carbinol $C_7H_{17}ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (E I 444). *B.* Bei der Reduktion von 1-Dimethylamino-2-methyl-butanon-(3) mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (MANNICH, HOF, *Ar.* **1927**, 593). — Öl. Kp_{14}: 65—67°.

4-Amino-2-methyl-butanol-(3), Aminomethyl-isopropyl-carbinol, β-Oxy-isoamylamin $C_5H_{13}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt neben Bis-[β-oxy-isoamyl]-amin bei längerer Einw. von 3 Teilen 33%igem wäßrigem Ammoniak auf Isopropyläthylenoxyd bei Zimmertemperatur (KRASSUSKI, KRIWONOSS, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 82; *C.* **1929** II, 2174). — F: 26—27°; Kp_{754}: 174° (KRA., KRI.). — $C_5H_{13}ON + HCl$. Schuppen (aus Alkohol). F: 110° (KRA., KRI.). Nimmt keinen Chlorwasserstoff mehr auf (KRA., KOSSENKO, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 205; *C.* **1929** II, 2874).

Bis-[β-oxy-isoamyl]-amin, β.β'-Dioxy-diisoamylamin $C_{10}H_{23}O_2N = HN[CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 3 Vol. Isopropyläthylenoxyd und 2 Vol. 33%igem wäßrigem Ammoniak beim Erhitzen im Rohr auf 100° (KRASSUSKY, KRIWONOSS, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 83; *C.* **1929** II, 2174). — Nicht rein erhalten. Zähe Flüssigkeit, aus der sich bei langem Aufbewahren Krystalle abscheiden. Kp: 265—268° (KRA., KRI.). — $C_{10}H_{23}O_2N + 2HCl$. Dicke orangefarbene Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallisiert (KRA., KOSSENKO, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 206; *C.* **1929** II, 2874).

6. ***Aminoderivate des 2-Methyl-butanols-(4)*** $C_5H_{12}O = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

3-Amino-2-methyl-butanol-(4), β-Amino-isoamylalkohol, β-Oxy-α-isopropyl-äthylamin, Valinol $C_5H_{13}ON = HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Valin-äthylester mit Natrium und absol. Alkohol (KARRER, *Helv.* 5, 478). — Öl von

intensivem Amingeruch. Kp_{760}: 181—186°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther. — $C_6H_{15}ON + HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 114°.

3-Dimethylamino-2-methyl-butanol-(4), β-Dimethylamino-isoamylalkohol, N.N-Dimethyl-valinol $C_7H_{17}ON = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Dimethylvalin-äthylester mit Natrium und absol. Alkohol (KARRER, *Helv.* **5**, 480). — Flüssigkeit. — $C_7H_{17}ON + HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol).

Trimethyl-[β-oxy-α-isopropyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, α-Isopropyl-cholin, Valincholin $C_8H_{21}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus N.N-Dimethyl-valinol und Methyljodid in absol. Alkohol (KARRER, *Helv.* **5**, 481). — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. — $C_8H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 225°. — $2C_8H_{20}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Braunrote Prismen. F: 210—211°.

5. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_6H_{14}O$.

1. ***Aminoderivat des Hexanols-(1)*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot OH$.

6-Amino-hexanol-(1), ζ-Amino-n-hexylalkohol, ζ-Oxy-n-hexylamin $C_6H_{15}ON = H_2N\cdot[CH_2]_6\cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung des Oxalats des β-[Furyl-(2)]-äthylamins (Syst. Nr. 2640) in Gegenwart von Platin unter 1,5—2 Atm. Überdruck (TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 72; *C.* **1928** II, 48). — $Kp_{15,3}$: 126°. — Liefert mit Phosphortribromid das Hydrobromid des ζ-Brom-n-hexylamins. — $2C_6H_{15}ON + H_2PtCl_6$. F: 183—184°.

2. ***Aminoderivat des Hexanols-(3)*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2-Methylamino-hexanol-(3), [α-Methylamino-äthyl]-propyl-carbinol, Methyl-[3-oxy-hexyl-(2)]-amin $C_7H_{17}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Wasserstoff auf ein Gemisch aus Hexandion-(2.3), Methylamin und Methylaminhydrochlorid in Gegenwart von kolloidalem Platin unter 3 Atm. Druck, anfangs bei Zimmertemperatur, später bei 60° (SKITA, KEIL, *B.* **62**, 1149; *Z. ang. Ch.* **42**, 502). — Nadeln (aus Äther). F: 78°. Kp_{16}: 81°. — $C_7H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 146—147°.

3. ***Aminoderivat des 2-Methyl-pentanols-(4)*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

2-Dimethylamino-2-methyl-pentanol-(4), Methyl-[β-dimethylamino-isobutyl]-carbinol, N.N-Dimethyl-diacetonalkamin $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (H 296; E I 445). *B.* Zur Bildung aus Diacetonalkamin beim Methylieren mit Formaldehyd und Ameisensäure (E I 445) vgl. noch ROLFES, *B.* **53**, 2203.

4. ***Aminoderivate des 2-Methyl-pentanols-(5)*** $C_6H_{14}O = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

4-Amino-2-methyl-pentanol-(5), β-Amino-isohexylalkohol, Leucinol $C_6H_{15}ON = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Durch Behandeln von Acetyl-l-leucin-äthylester mit Natrium und Alkohol, zuletzt bei Siedetemperatur und anschließendes Versetzen mit Wasser und Abdestillieren des Alkohols; wurde wahrscheinlich in optisch unreinem Zustand erhalten (KARRER, *Helv.* **4**, 90; D.R.P. 347377; *C.* **1922** II, 1137; *Frdl.* **14**, 1417). — Ölige Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Kp: 194°. D: 0,897. $[\alpha]_D$: —1,94° (unverd.). Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge das Kaliumsalz der [β-Oxy-α-isobutyl-äthyl]-dithiocarbamidsäure (S. 749). Beim Methylieren mit Methyljodid, Methanol und Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht Trimethyl-[β-oxy-α-isobutyl-äthyl]-ammoniumjodid. — $C_6H_{15}ON + HCl$. Blättchen. F: 148° bis 150°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zeigt schwache Linksdrehung.

b) Inaktive Form (H 298). *B.* Bei der Reduktion von dl-Leucyl-glycin mit Natrium und Alkohol (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **139**, 73).

4-Dimethylamino-2-methyl-pentanol-(5), β-Dimethylamino-isohexylalkohol, N.N-Dimethyl-leucinol $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Zugeben einer alkoh. Lösung von N.N-Dimethyl-leucin-äthylester (aus stark racemisierter l-α-Brom-isocapronsäure) zu Natrium bei ca. 140° (KARRER, *Helv.* **4**, 93; Chem. Fabr. Flora, D.R.P. 464484; *C.* **1928** II, 1385; *Frdl.* **16**, 2430). — Kp: 192—195°. — Liefert beim Aufbewahren mit Methyljodid in absol. Alkohol unter Kühlung das Jodid der nachfolgenden Verbindung.

Trimethyl-[β-oxy-α-isobutyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, α-Isobutyl-cholin, Leucincholin, Leucinolcholin $C_9H_{23}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot(CH_3)_3N(OH)$. *B.* Das Jodid entsteht in geringer Menge beim Erwärmen von schwach linksdrehendem Leucinol (s. o.) mit Methyljodid und Methanol; ist vermutlich stark racemisiert oder inaktiv

(Karrer, *Helv.* 4, 92). Das Chlorid erhält man beim Einleiten von Methylchlorid in eine alkoh. Lösung von N.N-Dimethyl-leucinol; in ähnlicher Weise erhält man mit Methyljodid das Jodid (K.). Die freie Base entsteht aus dem Jodid beim Schütteln mit frisch gefälltem Silberoxyd in starkem Alkohol (K.). — Zähe, sehr hygroskopische Masse. — Pharmakologische Wirkung: Wünsche, Ritz bei K., *Helv.* 4, 88. — Fällungsreaktionen mit den üblichen Alkaloidreagenzien: K., *Helv.* 4, 83. — Chlorid $C_9H_{22}ON\cdot Cl$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 173° (K.). — Jodid $C_9H_{22}ON\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 138° bis 139° (K.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chloroaurat. Gelbe Plättchen und Würfel (aus Wasser). F: 98—100° (K.). — Chloroplatinat. Blättchen und Nadeln, die sich rasch in Prismen und rhombische Tafeln verwandeln. F: 211—213° (K.). Krystallographisches: Niggli bei K., *Helv.* 4, 84. — Pikrat $C_9H_{22}ON\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystalle. F: 136° (Karrer, *Helv.* 4, 95).

Trimethyl-[β-acetoxy-α-isobutyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Acetyl-α-isobutyl-cholin $C_{11}H_{25}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Pharmakologische Wirkung: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1163.

Trimethyl-[β-palmitoyloxy-α-isobutyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Palmitoyl-α-isobutyl-cholin $C_{25}H_{53}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Palmitoylchlorid auf Trimethyl-[β-oxy-α-isobutyl-äthyl]-ammoniumjodid (s. o.) auf dem Wasserbad (Karrer, *Helv.* 5, 487). — Physiologische Wirkung des Jodids: Silberschmidt bei K., *Helv.* 5, 475. — Chlorid $C_{25}H_{52}O_2N\cdot Cl$. Nadeln. Erweicht bei ca. 100° und fließt bei ca. 110° zusammen (K.). — Jodid $C_{25}H_{52}O_2N\cdot I$. Sintert von 105° an und schmilzt bei 113—115° (K.).

Trimethyl-[β-stearoyloxy-α-isobutyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Stearoyl-α-isobutyl-cholin $C_{27}H_{57}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethyl-[β-oxy-α-isobutyl-äthyl]-ammoniumjodid durch Einw. von Stearoylchlorid (Karrer, *Helv.* 5, 487). — Physiologische Wirkung des Jodids: Silberschmidt bei K., *Helv.* 5, 475. — Chlorid $C_{27}H_{56}O_2N\cdot Cl$. Hygroskopische Nadeln. Erweicht bei ca. 100° und schmilzt bei ca. 120° (K.). — Jodid $C_{27}H_{56}O_2N\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert oberhalb 105° und schmilzt bei 138—140° (K.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol.

4-Diäthylamino-2-methyl-pentanol-(5), β-Diäthylamino-isohexylalkohol, N.N-Diäthyl-leucinol $C_{10}H_{23}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diäthyl-leucin-äthylester und Natrium in absol. Alkohol bei nachfolgendem Erhitzen im Ölbad (Karrer, Mitarb., *Helv.* 6, 910; Chem. Fabr. Flora, D.R.P. 464484; *C.* 1928 II, 1385; *Frdl.* 16, 2430). — Öl. Kp: 208—211°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

4-Dipropylamino-2-methyl-pentanol-(5), β-Dipropylamino-isohexylalkohol, N.N-Dipropyl-leucinol $C_{12}H_{27}ON = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-isocapronsäure mit Dipropylamin in Alkohol im Autoklaven auf 110°, Verestern des Reaktionsprodukts mit Alkohol und Chlorwasserstoff und Reduktion des entstandenen Äthylesters mit Natrium und Alkohol (Karrer, Mitarb., *Helv.* 6, 914). — Gibt mit 4-Nitro-benzoylchlorid das in Prismen krystallisierende 4-Nitro-benzoyl-Derivat.

[β-Oxy-α-isobutyl-äthyl]-dithiocarbamidsäure $C_7H_{15}ONS_2 = HS_2C\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von linksdrehendem Leucinol (S. 748) mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge (Karrer, *Helv.* 4, 91). — Das Kaliumsalz gibt mit Mineralsäuren ein öliges Produkt [vielleicht 4-Isobutyl-thiothiazolidon-(2)]. — $KC_7H_{14}ONS_2$. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Kohlendioxyd oder Feuchtigkeit leicht zersetzt.

5. ***Aminoderivat des 3-Methyl-pentanols-(2)*** $C_6H_{14}O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_3$.

3[1]-Dimethylamino-3-methyl-pentanol-(2), 1-Dimethylamino-2-äthyl-butanol-(3), Methyl-[1-dimethylamino-butyl-(2)]-carbinol, Dimethyl-[γ-oxy-β-äthyl-butyl]-amin $C_8H_{19}ON = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Dimethylamino-2-äthyl-butanon-(3) mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (Mannich, Hof, *Ar.* 1927, 595). — Mentholartig riechendes Öl. Kp_{13}: 75—76°.

6. ***Aminoderivat des 3-Methyl-pentanols-(3)*** $C_6H_{14}O = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_3$.

3[1]-Amino-3-methyl-pentanol-(3), 1-Amino-2-äthyl-butanol-(2), Aminomethyl-diäthyl-carbinol, β-Oxy-β-äthyl-butylamin $C_6H_{15}ON = H_2N\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Glycinäthylester bzw. dessen Hydrochlorid in Äther unter Kühlung und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad; wurde nicht vollkommen rein erhalten (Thomas, Bettzieche, *H.* 140, 249). — Hygroskopische Nadeln. Sintert von 45° ab, schmilzt klar zwischen 65—70°. Sehr leicht löslich in Wasser.

7. ***Aminoderivate des 2.2-Dimethyl-butanols-(1)*** $C_6H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

3-Amino-2.2-dimethyl-butanol-(1), γ-Amino-β.β-dimethyl-butylalkohol $C_6H_{15}ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Neben 3-Amino-1-äthoxy-2.2-dimethyl-butan und anderen Produkten bei der Reduktion von α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester-oxim mit Natrium und Alkohol; wurde als Dicarbanilsäure-Derivat (Syst. Nr. 1627) isoliert (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 359).

3-Amino-1-äthoxy-2.2-dimethyl-butan, Äthyl-[γ-amino-β.β-dimethyl-butyl]-äther $C_8H_{19}ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 3-Amino-2.2-dimethyl-butanol-(1) und anderen Produkten bei der Reduktion von α.α-Dimethyl-acetessigsäure-methylester-oxim mit Natrium und Alkohol (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 359). — $C_8H_{19}ON + HCl$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°. — $2C_8H_{19}ON + H_2PtCl_6$. Rotorange hygroskopische Krystalle.

8. ***Aminoderivat des 2.3-Dimethyl-butanols-(2)*** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CH_3)_2$.

3-Amino-2.3-dimethyl-butanol-(2), Dimethyl-[α-amino-isopropyl]-carbinol $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2C(NH_2) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ (H 299). Das Hydrochlorid zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Pinakolin (KRASSUSKI, *Ukr. chemič. Ž.* 4, 65; *C.* **1929** II, 2174).

6. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_7H_{16}O$.

1. ***Aminoderivate des Heptanols-(1)*** $C_7H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot OH$.

2-Dimethylamino-heptanol-(1), β-Dimethylamino-n-heptylalkohol, Dimethyl-[1-oxy-heptyl-(2)]-amin $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf α-Dimethylamino-önanthsäure-äthylester in absol. Alkohol (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 1846). — Öl. Kp_{10}: 97—98°. Hydrochlorid. Öl. — Pikrat. F: 98°.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[1-oxy-heptyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 2-Dimethylamino-heptanol-(1); die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 1847). — Krystalle. — Liefert bei der Zersetzung im Vakuum n-Amyl-äthylenoxyd. — Jodid $C_{10}H_{24}ON \cdot I$. F: 122°. Leicht löslich in Alkohol.

7-Amino-heptanol-(1), ω-Amino-n-heptylalkohol, ω-Oxy-n-heptylamin $C_7H_{17}ON = H_2N \cdot [CH_2]_7 \cdot OH$ (E I 446). *B.* Durch Reduktion von γ-[Tetrahydrofuryl-(2)]-propylamin mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinkatalysator und Eisen(II)-chlorid in Essigsäure + Alkohol bei 1,5—2 Atm. Druck (TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 94; *C.* **1928** II, 1328). — Kp_{15}: 130—131°. — Liefert bei der Einw. von Phosphortribromid ω-Brom-n-heptylamin. — Chloroplatinat. F: 165—166°.

2. ***Aminoderivate des Heptanols-(2)*** $C_7H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-heptanol-(2), [Dimethylamino-methyl]-n-amyl-carbinol, Dimethyl-[β-oxy-n-heptyl]-amin $C_9H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Chlor- oder 1-Brom-heptanol-(2) oder von n-Amyl-äthylenoxyd mit 2 Mol Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 1848). — Kp_{11}: 83—85°. — Pikrat. Krystallmasse. F: 63—65°.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[β-oxy-n-heptyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{24}ON \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Beginnt bei 88° zu sintern und schmilzt bei 106—108° (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 1848). Leicht löslich in Alkohol.

7. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{18}O$.

1. ***Aminoderivate des 3-Äthyl-hexanols-(3)*** $C_8H_{18}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$.

5-Dimethylamino-3-äthyl-hexanol-(3), γ-Dimethylamino-α.α-diäthyl-butylalkohol, Diäthyl-[β-dimethylamino-propyl]-carbinol $C_{10}H_{23}ON = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus β-Dimethylamino-buttersäure-äthylester und Äthylmagnesiumbromid, neben anderen Produkten (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 419; *C.* **1924** I, 1669). — Flüssigkeit von schwachem Amingeruch. Kp: 205—212°. D_4^{20}: 0,873; n_D^{20}: 1,4410. Löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Masse.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[γ-oxy-α-methyl-γ-äthyl-pentyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus γ-Dimethylamino-α.α-diäthyl-butanol-(1) und Methyljodid (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 420; *C.* **1924** I, 1669). — Jodid $C_{11}H_{26}ON\cdot I$. Krystalle. F: 147—148°. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther.

2. *Aminoderivat des 2.5-Dimethyl-hexanols-(2)* $C_8H_{18}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

3-Amino-2.5-dimethyl-hexanol-(2), Dimethyl-[α-amino-isoamyl]-carbinol, α.α-Dimethyl-leucinol $C_8H_{19}ON = (CH_3)_2CH\ CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Leucinäthylester und überschüssigem Methylmagnesiumjodid in Äther erst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad (KARRER, *Helv.* **5**, 485). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{720}: 187° bis 190°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — $C_8H_{19}ON + HCl$. Nadeln. F: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_8H_{19}ON + H_2SO_4$. Hygroskopische Nadeln. F: 237°.

3. *Aminoderivat des 3-Oxymethyl-3-äthyl-pentans* $C_8H_{18}O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Amino-3-oxymethyl-3-äthyl-pentan, 3-Amino-2.2-diäthyl-butanol-(1), γ-Amino-β.β-diäthyl-butylalkohol $C_8H_{19}ON = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von α.α-Diäthyl-acetessigsäure-äthylester-oxim mit Natrium und absol. Alkohol (BILLON, *C. r.* **179**, 1055; *A. ch.* [10] **7**, 362). — F: 42°. Kp_{22}: 132°. — $C_8H_{19}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. — $2C_8H_{19}ON + H_2PtCl_6$. Orangeroter krystalliner Niederschlag.

8. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{22}O$.

1. *Aminoderivate des 4-Oxymethyl-nonans* $C_{10}H_{22}O = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-4-oxymethyl-nonan, Dimethyl-[δ-oxymethyl-n-nonyl]-amin, Tetrahydrodimethyllupinin $C_{12}H_{27}ON = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot [CH_2]_3\cdot N(CH_3)_2$. Vermutlich Gemisch mit Strukturisomeren (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1064). — *B.* Aus Hydrodimethyllupinin (S. 752) beim Schütteln mit Wasserstoff und Platinschwarz in salzsaurer Lösung (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1072). — Öl. Kp_{14}: 145—150°.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[δ-oxymethyl-n-nonyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}O_2N = CH_3\cdot [CH_2]_4\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot [CH_2]_3\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{30}ON\cdot I$. Wahrscheinlich Gemisch mit Strukturisomeren (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1072). *B.* Aus Tetrahydrodimethyllupinin beim Behandeln mit Methyljodid in absol. Alkohol (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1072). Liefert bei Behandlung mit Silberoxyd in wäßr. Lösung und nachfolgender Destillation bei 15 mm 4-Oxymethyl-nonen-(1) (E II **1**, 493) und ein Gemisch basischer Produkte.

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-5-äthyl-heptanols-(5)* $C_{10}H_{22}O = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

4-Amino-2-methyl-5-äthyl-heptanol-(5), Diäthyl-[α-amino-isoamyl]-carbinol $C_{10}H_{23}ON = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Leucinäthylester (KANAO, YAGUCHI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 48; *C.* **1928** II, 52). — Aminartig riechendes Öl. Kp_{17}: 109—116°. — $C_{10}H_{23}ON + HCl$. F: 178°. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 204°.

4-Dimethylamino-2-methyl-5-äthyl-heptanol-(5), Diäthyl-[α-dimethylamino-isoamyl]-carbinol $C_{12}H_{27}ON = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{10}: 97—99° (KANAO, YAGUCHI, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 48; *C.* **1928** II, 52). — $C_{12}H_{27}ON + HCl$. F: 193°.

3. *Aminoderivat des 4-Oxymethyl-4-äthyl-heptans* $C_{10}H_{22}O = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2\cdot C(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

4-Oxymethyl-4-[α-amino-äthyl]-heptan, 3-Amino-2.2-dipropyl-butanol-(1), γ-Amino-β.β-dipropyl-butylalkohol $C_{10}H_{23}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C(CH_2\cdot OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von α.α-Dipropyl-acetessigsäure-äthylester-oxim mit Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (BILLON, *A. ch.* [10] **7**, 367, 370). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 140°. — $C_{10}H_{23}ON + HCl$. Krystallpulver. F: 175°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{23}ON + H_2PtCl_6$. Gelborange Krystalle. F: ca. 120°. — d-Tartrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 133°.

9. Aminoderivate des 5-Oxymethyl-5-äthyl-nonans $C_{12}H_{26}O = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$.

5-Oxymethyl-5-[α-amino-äthyl]-nonan, 3-Amino-2.2-dibutyl-butanol-(1), γ-Amino-β.β-dibutyl-butylalkohol $C_{12}H_{27}ON = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2C(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von α.α-Dibutyl-acetessigsäure-äthylester-oxim mit Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (BILLON, *A. ch.* [10] 7, 375, 377). — Kp_{18}: 160°. — $C_{12}H_{27}ON + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 146°. — $2C_{12}H_{27}ON + H_2PtCl_6$. Goldgelbe Nadeln. F: 178°.

10. Aminoderivate des Hexadecanols-(1) $C_{16}H_{34}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot OH$.

2-Dimethylamino-hexadecanol-(1), β-Dimethylamino-cetylalkohol, Dimethyl-[1-oxy-hexadecyl-(2)]-amin $C_{18}H_{39}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Dimethylamino-palmitinsäure-äthylester mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, *B.* 56, 2180). — Dickes Öl von schwach aminartigem Geruch. Kp_{11}: 210—213°. — Gibt ein öliges Hydrochlorid.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[1-oxy-hexadecyl-(2)]-ammoniumhydroxyd, α-n-Tetradecyl-cholin $C_{19}H_{43}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{42}ON \cdot I$. F: 199—200° (v. BRAUN, *B.* 56, 2180). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Die wäßr. Lösung liefert bei der Umsetzung mit Silberoxyd und Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum n-Tetradecyl-äthylenoxyd, Trimethylamin und geringe Mengen Palmitinsäure.

11. Aminoderivate des Heptadecanols-(2) $C_{17}H_{36}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

1-Amino-heptadecanol-(2), Aminomethyl-n-pentadecyl-carbinol, β-Oxy-n-heptadecylamin $C_{17}H_{37}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-Oxy-n-heptadecyl]-harnstoff mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 125° (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 63, 673). — Wird aus Alkohol durch Äther gefällt.

N.N'-Bis-[2-oxy-n-heptadecyl]-harnstoff $C_{35}H_{72}O_3N_2 = [C_{15}H_{31}CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf β-Oxy-stearinsäure-hydrazid unter Kühlung mit Eiswasser (LEVENE, HALLER, *J. biol. Chem.* 63, 673). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. Löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 125° β-Oxy-n-heptadecylamin.

12. Aminoderivat des Octadecanols-(1 oder 2) $C_{18}H_{38}O = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2 \cdot C_2H_4 \cdot OH$.

3-Amino-octadecanol-(1 oder 2), Sphingin $C_{18}H_{39}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH(NH_2) \cdot C_2H_4 \cdot OH$ (E I 447). Zur Zusammensetzung und Konstitution des früher (E I 4, 447) als Oxyheptadecylamin beschriebenen Sphingins vgl. KLENK, *H.* 185, 169; K., DIEBOLD, *H.* 198 [1931], 25.

b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Aminoderivat des 4-Oxymethyl-nonens-(4) $C_{10}H_{20}O = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : C(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-4-oxymethyl-nonen-(4), Hydrodimethyllupinin $C_{12}H_{25}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : C(CH_2 \cdot OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$. Wahrscheinlich Gemisch mit Strukturisomeren (KARRER, Mitarb., *Helv.* 11, 1064). — *B.* Aus Hydromethyllupinin-methyljodid (Strukturisomerengemisch) (Syst. Nr. 3105) beim Behandeln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung und nachfolgender Destillation (KARRER, Mitarb., *Helv.* 11, 1072). — Öl. Kp_{12}: 143—144°. — Liefert beim Schütteln mit Wasserstoff und Platinschwarz in salzsaurer Lösung Tetrahydrodimethyllupinin (S. 751).

2. Aminoderivat des Heptadecen-(8)-ols-(11) $C_{17}H_{34}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$

N.N'-Bis-[11-oxy-heptadecen-(8)-yl-(1)]-harnstoff $C_{35}H_{68}O_3N_2 = (CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot NH)_2CO$. *B.* Man erwärmt Acetylricinolhydroxamsäure-acetat (S. 260) erst mit Alkalicarbonat-Lösung, dann mit 10%iger Alkalilauge (NICOLET, PELC, *Am. Soc.* 44, 1148). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57,5°.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2$.

1. Aminoderivate des Propandiols-(1.2) $C_3H_8O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

3-Amino-propandiol-(1.2), 3-Amino-1.2-dioxy-propan, γ-Amino-propylenglykol, β.γ-Dioxy-propylamin $C_3H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 301). *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-1-amino-propanol-(2)-hydrochlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd in Wasser (TOMITA, *H.* **158**, 51). Aus dem Dikaliumsalz der β.γ-Dioxy-propylamin-N.N disulfonsäure (S. 756) beim Kochen mit Säuren (BAYER & Co., D. R. P. 330801; *C.* **1921** II, 600; *Frdl.* **13**, 200). — Gibt bei der Einw. von wäßr. Formaldehyd-Lösung Triformal-γ-amino-propylenglykol $C_2H{<}{}^{O-CH_2}_{O-CH_2}{>}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ (?) (Syst. Nr. 4397) (BERGMANN, JACOBSOHN, SCHOTTE, *H.* **131**, 26; B., *Collegium* **1923**, 210; *C.* **1924** I, 296). Liefert mit Benzaldehyd in Essigester unter Kühlung 5-Oxymethyl-2-phenyl-oxazolidin (B., BRAND, DREYER, *B.* **54**, 948). — Gibt die Biuretreaktion (T.).

3-Amino-1-oxy-2-methoxy-propan, γ-Amino-propylenglykol-β-methyläther, γ-Oxy-β-methoxy-propylamin $C_4H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Jod-α-oxy-β-methoxy-propan mit bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak auf 100° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). — Dickes Öl. Kp_{10}: 104—105°.

3-Amino-2-oxy-1-lauroyloxy-propan, [β-Oxy-γ-amino-propyl]-laurat, β-Oxy-γ-lauroyloxy-propylamin $C_{15}H_{31}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Neben der linksdrehenden Form durch Spaltung von inakt. β-Oxy-γ-lauroyloxy-propylamin-hydrochlorid mit dem sauren Kaliumsalz der d-Zuckersäure (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 56). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° opt.-akt. α-Monolaurin (vgl. E II **2**, 320). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{18}$: +12,4° (absol. Alkohol; c = 2,3).

b) Linksdrehende Form. *B.* s. bei rechtsdrehendem β-Oxy-γ-lauroyloxy-propylamin (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 57). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Essisäure bei 0° opt.-akt. α-Monolaurin (vgl. E II **2**, 320). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{18}$: —11,0° (Alkohol).

c) Inaktive Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Laurinsäure-[γ-chlor-β-oxy-propylamid] (S. 738) mit Wasser auf dem Wasserbad (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 53). — Durch Spaltung des Hydrochlorids mit dem sauren Kaliumsalz der d-Zuckersäure und Zersetzen mit Salzsäure erhält man die beiden opt.-akt. β-Oxy-γ-lauroyloxy-propylamin-hydrochloride (s. o.). Beim Versetzen des Hydrochlorids mit warmer verdünnter Kalilauge entsteht N-Lauroyl-β.γ-dioxy-propylamin (S. 755). Das Hydrochlorid gibt mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° α-Monolaurin. Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Benzaldehyd in Kaliumcarbonat-Lösung erhält man 5-Lauroyloxymethyl-2-phenyl-oxazolidin. — $C_{15}H_{31}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Chloroform + Äther). Beginnt von 70° ab zu schmelzen und ist auch bei 150° noch nicht vollkommen flüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Essigester, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Äther und Petroläther. Beim Schütteln mit Wasser entsteht ein beständiger Schaum.

3-Amino-1.2-dilauroyloxy-propan, γ-Amino-propylenglykol-dilaurat, β.γ-Dilauroyloxy-propylamin $C_{27}H_{53}O_4N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$. *B.* Das saure Oxalat entsteht durch Erhitzen von Oα.Oβ.N-Trilauroyl-[γ-amino-propylenglykol] (S. 755) mit Phosphorpentachlorid auf dem Dampfbad und nachfolgendes Behandeln mit Oxalsäure (BERGMANN, *H.* **137**, 44). — $C_{27}H_{53}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Essigester). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in Äther und Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Saures Oxalat $C_{27}H_{53}O_4N + H_2C_2O_4$. Nadeln (aus Essigester + Äther). Schmilzt bei 134° klar. Leicht löslich in warmem Essigester, Eisessig, Alkohol und Benzol, schwerer in Aceton, schwer in Äther.

3-Amino-2-lauroyloxy-1-palmitoyloxy-propan, γ-Amino-propylenglykol-β-laurat-α-palmitat, β-Lauroyloxy-γ-palmitoyloxy-propylamin $C_{31}H_{61}O_4N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Das saure Oxalat entsteht durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf N-Palmitoyl-β-lauroyloxy-γ-palmitoyloxy-propylamin (S. 756) und nachfolgende Behandlung mit Oxalsäure (BERGMANN, *H.* **137**, 46). — Saures Oxalat $C_{31}H_{61}O_4N + H_2C_2O_4$. Schwer löslich in Äther, Petroläther und warmem Aceton, leicht in Essigester, Eisessig und Alkohol in der Wärme.

3-Amino-1-lauroyloxy-2-palmitoyloxy-propan, γ-Amino-propylenglykol-α-laurat-β-palmitat, γ-Lauroyloxy-β-palmitoyloxy-propylamin $C_{31}H_{61}O_4N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Das saure Oxalat entsteht durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf N-Lauroyl-γ-lauroyloxy-β-palmitoyloxy-propylamin (S. 755) und nachfolgende Umsetzung mit oxalsauren Salzen (BERGMANN, *H.* **137**, 45). — Saures Oxalat $C_{31}H_{61}O_4N + H_2C_2O_4$.

3-Amino-2-oxy-1-stearoyloxy-propan, [β-Oxy-γ-amino-propyl]-stearat, β-Oxy-γ-stearoyloxy-propylamin $C_{21}H_{43}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Spaltung von inakt. β-Oxy-γ-stearoyloxy-propylamin-hydrochlorid mit dem sauren Kaliumsalz der d-Zuckersäure und Zersetzen mit Salzsäure in Alkohol (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 60). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure bei 0° opt.-akt. α-Monostearin (vgl. E II **2**, 354). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{21}$: ca. +10,5° (absol. Alkohol; c = 1,2).

b) Inaktive Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Stearinsäure-[γ-chlor-β-oxy-propylamid] (S. 738) mit Wasser auf dem Wasserbad (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 59). — Das Hydrochlorid gibt bei der Spaltung mit dem sauren Kaliumsalz der d-Zuckersäure und Zersetzen mit alkoh. Salzsäure opt.-akt. β-Oxy-γ-stearoyloxy-propylamin-hydrochlorid (s. o.). Beim Behandeln des Hydrochlorids mit verd. Kalilauge entsteht 3-Stearoylamino-1.2-dioxy-propan (S. 756). — $C_{21}H_{43}O_3N + HCl$. Tafeln oder Blätter (aus Chloroform + Äther). Löslich in der Wärme in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aceton, Äther und Petroläther. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht eine gallertige Masse oder eine dickflüssige Lösung, die beim Abkühlen trübe wie Seifenlösung wird.

3-Methylamino-1-oxy-2-methoxy-propan, γ-Methylamino-propylenglykol-β-methyläther, Methyl-[γ-oxy-β-methoxy-propyl]-amin $C_5H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei längerem Erhitzen von γ-Jod-α-oxy-β-methoxy-propan mit wäßr. Methylamin-Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). — Öl. Kp_{12}: 75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

3-Methylamino-1-oxy-2-äthoxy-propan, γ-Methylamino-propylenglykol-β-äthyläther, Methyl-[γ-oxy-β-äthoxy-propyl]-amin $C_6H_{15}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei längerem Erhitzen von γ-Jod-α-oxy-β-äthoxy-propan mit wäßr. Methylamin-Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). — Öl. Kp_{13}: 89—91°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Pikrat. F: 92—93°.

3-Dimethylamino-2-oxy-1-[β-dimethylamino-äthoxy]-propan, γ-Dimethylamino-propylenglykol-α-[β-dimethylamino-äthyläther] $C_9H_{22}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 6 Mol Dimethylamin auf γ-Chlor-β-oxy-α-[β-chlor-äthoxy]-propan in siedendem Benzol (FOURNEAU, RIBAS, *Bl.* [4] **41**, 1054). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: ca. 120°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt ein öliges, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Pikrat und ein krystallisiertes, sehr hygroskopisches Benzoylderivat. — $C_9H_{22}O_2N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 210°.

Trimethyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, Homoisomuscarin $C_6H_{17}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 302; E I 447). *B.* Das Jodid entsteht aus dem Jodmethylat des α-Dimethylamino-β.γ-isopropylidendioxy-propans (Syst. Nr. 2909) beim Aufbewahren mit 2 n-Schwefelsäure (FREUDENBERG, HESS, *A.* **448**, 128). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1164; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine [Basel 1940], S. 140, 147. — Jodid $C_6H_{16}O_2N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 133—134°.

Trimethyl-[γ-oxy-β-methoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. — Jodid $C_7H_{18}O_2N \cdot I$. *B.* Aus γ-Jod-α-oxy-β-methoxy-propan beim Erhitzen mit alkoh. Trimethylamin-Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser.

Trimethyl-[β-methoxy-γ-acetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}O_4N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid $C_9H_{20}O_3N \cdot I$. *B.* Aus Trimethyl-[γ-oxy-β-methoxy-propyl]-ammoniumjodid beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid oder beim Behandeln mit Acetanhydrid in Pyridin (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 495103; *Frdl.* **16**, 2432). Durch Einw. von Dimethylamin auf γ-Jod-propylen-glykol-β-methyläther-α-acetat bei 100° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Methyljodid bei 60° (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 1450). Krystalle. F: 161—162° (SCH.-K.), 157° (SCH.). Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol sowie in verd. Säuren (SCH.-K.; SCH.).

Trimethyl-[β.γ-diacetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, O.O-Diacetyl-homoisomuscarin $C_{10}H_{21}O_5N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (H 302). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1164.

3-Diäthylamino-1-oxy-2-methoxy-propan, γ-Diäthylamino-propylenglykol-β-methyläther, Diäthyl-[γ-oxy-β-methoxy-propyl]-amin $C_8H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus γ-Jod-α-oxy-β-methoxy-propan beim Erhitzen mit Diäthylamin auf 100° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). — Öl. Reagiert stark alkalisch. $Kp_{1,2}$: 62—63°. Leicht löslich in Äther.

3-Diäthylamino-1-oxy-2-äthoxy-propan, γ-Diäthylamino-propylenglykol-β-äthyläther, Diäthyl-[γ-oxy-β-äthoxy-propyl]-amin $C_9H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Jod-α-oxy-β-äthoxy-propan mit Diäthylamin auf 100° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). — Farblose Flüssigkeit. Reagiert stark alkalisch. Kp_{12}: 100—101°. Löslich in Wasser und Äther.

3-Diäthylamino-2-methoxy-1-acetoxy-propan, [β-Methoxy-γ-diäthylamino-propyl]-acetat, Diäthyl-[β-methoxy-γ-acetoxy-propyl]-amin $C_{10}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Jod-propylenglykol-β-methyläther-α-acetat mit Diäthylamin auf 100° (SCHOELLER, D.R.P. 420447; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 1450). — Farbloses Öl. Kp_{14}: 99—102°. Löslich in Wasser; schwer löslich in konz. Alkalien.

Triäthyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_3N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1165.

Triäthyl-[β.γ-diacetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{27}O_5N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1165.

Tripropyl-[β.γ-dioxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}O_3N = (C_2H_5\cdot CH_2)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1166.

Tripropyl-[β.γ-diacetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{33}O_5N = (C_2H_5\cdot CH_2)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1166.

[β.γ-Dioxy-propyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{18}H_{41}O_3N = (C_5H_{11})_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1166.

[β.γ-Diacetoxy-propyl]-triisoamyl-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{45}O_5N = (C_5H_{11})_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1167.

3-Lauroylamino-1.2-dioxy-propan, N-Lauroyl-[γ-amino-propylenglykol], N-Lauroyl-β.γ-dioxy-propylamin $C_{15}H_{31}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus inakt. β-Oxy-γ-lauroyloxy-propylamin-hydrochlorid (S. 753) durch Einw. von warmer verd. Kalilauge (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 55). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 99—100°.

3-Lauroylamino-2-oxy-1-lauroyloxy-propan, O^α.N-Dilauroyl-[γ-amino-propylenglykol], N-Lauroyl-β-oxy-γ-lauroyloxy-propylamin $C_{27}H_{53}O_4N = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-5-oxymethyl-oxazolidin mit Laurinsäurechlorid und Pyridin in Chloroform und nachfolgender Einwirkung von konz. Salzsäure auf das Reaktionsprodukt (BERGMANN, *H.* **137**, 43). — Krystalle (aus Essigester). F: 82—83°. Leicht löslich in warmem Essigester und Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Wasser.

3-Lauroylamino-1.2-dilauroyloxy-propan, O^α.O^β.N-Trilauroyl-[γ-amino-propylenglykol], N-Lauroyl-β.γ-dilauroyloxy-propylamin $C_{39}H_{75}O_5N = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23}$. *B.* Aus β.γ-Dioxy-propylamin und Laurinsäurechlorid in Pyridin und Chloroform (BERGMANN, *H.* **137**, 44). — Krystalle (aus Aceton). F: 47—49°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Aceton, Alkohol und Methanol, etwas schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

3-Lauroylamino-1-lauroyloxy-2-palmitoyloxy-propan, O^α.N-Dilauroyl-O^β-palmitoyl-[γ-amino-propylenglykol], N-Lauroyl-γ-lauroyloxy-β-palmitoyloxy-propylamin $C_{43}H_{83}O_5N = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23}$. *B.* Aus

N-Lauroyl-β-oxy-γ-lauroyloxy-propylamin und Palmitinsäurechlorid (BERGMANN, *H.* **137**, 44). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 55—56°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Äther und Petroläther, schwerer in Methanol, sehr schwer in Wasser.

3-Palmitoylamino-2-oxy-1-palmitoyloxy-propan, Oα.N-Dipalmitoyl-[γ-amino-propylenglykol], N-Palmitoyl-β-oxy-γ-palmitoyloxy-propylamin $C_{35}H_{69}O_4N = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$. *B.* Durch Einw. von Palmitoylchlorid auf 2-Phenyl-5-oxymethyl-oxazolidin und Behandlung des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (BERGMANN, *H.* **137**, 45). — Nadeln. F: 90—91° (unkorr.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in Aceton, leicht in Essigester.

3-Palmitoylamino-2-lauroyloxy-1-palmitoyloxy-propan, Oβ-Lauroyl-Oα.N-dipalmitoyl-[γ-amino-propylenglykol], N-Palmitoyl-β-lauroyloxy-γ-palmitoyloxy-propylamin $C_{47}H_{91}O_5N = C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$. *B.* Aus N-Palmitoyl-β-oxy-γ-palmitoyloxy-propylamin und Laurinsäurechlorid (BERGMANN, *H.* **137**, 45). — Nadeln (aus Aceton + Essigester). F: 56—59°. Leicht löslich in Petroläther.

3-Stearoylamino-1.2-dioxy-propan, γ-Stearoylamino-propylenglykol, N-Stearoyl-β.γ-dioxy-propylamin $C_{21}H_{43}O_3N = C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus inakt. β-Oxy-γ-stearoyloxy-propylamin-hydrochlorid (S. 754) durch Einw. von verd. Kalilauge (BERGMANN, SABETAY, *H.* **137**, 59). — Krystalle (aus Äther + Chloroform). F: ca. 105°.

β.γ-Dioxy-propylamin-N.N-disulfonsäure $C_3H_9O_8NS_2 = (HO_3S)_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. — $K_2C_3H_7O_8NS_2$. *B.* Aus iminodisulfonsaurem Kalium und Epichlorhydrin in Wasser bei mehrtägigem Aufbewahren (BAYER & Co., D.R.P. 330801; *C.* **1921** II, 600; *Frdl.* **13**, 200). Krystalle. Gibt beim Kochen mit Säuren β.γ-Dioxy-propylamin.

2. Aminoderivate des Pentandiols-(2.4) $C_5H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

3-Amino-pentandiol-(2.4), β-Amino-α.α'-dimethyl-trimethylenglykol, [2.4-Dioxy-pentyl-(3)]-amin $C_5H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Das oxalsaure Salz entsteht bei der Hydrierung von 3-Nitro-pentandiol-(2.4) in wäßr. Oxalsäure-Lösung in Gegenwart von palladiniertem Bariumsulfat (E. SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* **55**, 321). — Oxalat $2C_5H_{13}O_2N + H_2C_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol oder wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei 178—179°.

3. Aminoderivate des 2.5-Dimethyl-hexandiols-(2.5) $C_8H_{18}O_2 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

3-Amino-2.5-dimethyl-hexandiol-(2.5), β-Amino-α.α.α'.α'-tetramethyl-tetramethylenglykol $C_8H_{19}O_2N = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von l-Asparaginsäurediäthylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Salzsäure (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 42; *C.* **1928** II, 50). — Krystalle (aus Äther). F: 87—88°. Kp_{19}: 151—153°. $[\alpha]_D^{20}$: —17,7° (in Alkohol). — Liefert bei der Einw. von siedender 33%iger Schwefelsäure 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-tetrahydrofuran. — Gibt mit alkalischer Kupfer-Lösung purpurfarbene, in Äther unlösliche Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb und wird allmählich rosarot. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Aceton). F: 89—89,5°.

4. Aminoderivate des 3.6-Diäthyl-octandiols-(3.6) $C_{12}H_{26}O_2 = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$.

4-Amino-3.6-diäthyl-octandiol-(3.6), β-Amino-α.α.α'.α'-tetraäthyl-tetramethylenglykol $C_{12}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot C(OH)(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von l-Asparaginsäurediäthylester mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 43; *C.* **1928** II, 51). — Dickes Öl; erstarrt teilweise zu Nadeln. Kp_{19}: 182—183°. — Liefert bei der Einw. von siedender 33%iger Schwefelsäure 3-Amino-2.2.5.5-tetraäthyl-tetrahydrofuran. — Gibt mit alkal. Kupfer-Lösung purpurfarbene, in Äther lösliche Krystalle Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist erst orangegelb und wird dann rosarot.

5. Aminoderivate des 4.7-Dipropyl-decandiols-(4.7) $C_{16}H_{34}O_2 = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_2H_5)_2$.

5-Amino-4.7-dipropyl-decandiol-(4.7), β-Amino-α.α.α'.α'-tetrapropyl-tetramethylenglykol $C_{16}H_{35}O_2N = (C_2H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von l-Asparaginsäurediäthylester mit Propylmagnesiumjodid in Äther und

Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 43; *C.* **1928** II, 51). — Kp_{19}: 173—174°. — Gibt mit alkal. Kupfer-Lösung purpurfarbene, in Äther lösliche Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist erst orangegelb und wird dann rosarot.

6. Aminoderivate des Heptadecandiols-(8.9) $C_{17}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$.

N.N′-Bis-[ϑ.ι-dioxy-n-heptadecyl]-harnstoff $C_{35}H_{72}O_5N_2 = \{CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot NH\}_2CO$. *B.* Beim Kochen von ϑ.ι-Dioxy-stearinsäure-azid (S. 269) mit Wasser (BERNSTEIN, ULZER, *Wiss. Mitt. öst. Heilmittelst.* **1928**, Nr. 5/6, S. XIII; *C.* **1928** II, 1317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther.

7. Aminoderivate des Octadecandiols-(1.2) $C_{18}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

3-Amino-octadecandiol-(1.2), α-[α-Amino-n-hexadecyl]-äthylenglykol, [1.2-Dioxy-octadecyl-(3)]-amin, Dihydrosphingosin $C_{18}H_{39}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 448). Zur Zusammensetzung und Konstitution des früher (E I 4, 448) als Aminoheptadecandiol beschriebenen Dihydrosphingosins vgl. KLENK, *H.* **185**, 169, 177; K., DIEBOLD, *H.* **198** [1931], 25. — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure Palmitinsäure und andere Produkte (K., *H.* **185**, 177). — $C_{18}H_{39}O_2N + HBr$. Krystalle (aus Eisessig oder Aceton). Sintert bei 95°; F: 270° (Zers.) (K., *H.* **185**, 182). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Aceton. — Pikrat $C_{18}H_{39}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Sintert bei 88—89°; F: 157° (K., *H.* **185**, 181).

3-Dimethylamino-2-oxy-1-methoxy-octadecan-hydroxymethylat, Trimethyl-[2-oxy-1-methoxy-octadecyl-(3)]-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{49}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KLENK, *H.* **185**, 172; K., DIEBOLD, *H.* **198** [1931], 25. — *B.* Das Chloroplatinat entsteht beim Behandeln von Dihydrophingosin-sulfat mit überschüssigem Methyljodid und Silberoxyd und Fällen mit Platinchlorid in Alkohol und verd. Salzsäure (KLENK, HÄRLE, *H.* **178**, 236; vgl. H. THIERFELDER, E. KLENK, Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide [Berlin 1930], S. 48). Das Sulfat entsteht beim erschöpfenden Methylieren von Dihydropsychosin (Syst. Nr. 4753 K) mit überschüssigem Methyljodid und Silberoxyd und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 16%iger Schwefelsäure im Rohr auf dem Wasserbad (K., H., *H.* **178**, 231; vgl. TH., K., Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide, S. 53). — $C_{22}H_{48}O_2N \cdot HSO_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 284° (K., H.). — $2C_{22}H_{48}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 215° (K., H.).

8. Aminoderivate des 5.8-Dibutyl-dodecandiols-(5.8) $C_{20}H_{42}O_2 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$.

6-Amino-5.8-dibutyl-dodecandiol-(5.8), β-Amino-α.α.α′.α′-tetrabutyl-tetramethylenglykol $C_{20}H_{43}O_2N = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von l-Asparaginsäurediäthylester mit Butylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 44; *C.* **1928** II, 51). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{19}: 180—184°. — Gibt mit alkalischer Kupfer-Lösung purpurfarbene, in Äther lösliche Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist erst orangegelb und wird dann rosarot.

b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O_2$.

3-Amino-octadecen-(4)-diol-(1.2), Sphingosin $C_{18}H_{37}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (E I 448). Zur Zusammensetzung und Konstitution des früher (s. E I 4, 448) als Aminoheptadecendiol beschriebenen Sphingosins vgl. KLENK, *H.* **185**, 169; K., DIEBOLD, *H.* **198** [1931], 25; H. THIERFELDER, E. KLENK, Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide [Berlin 1930], S. 41. — *B.* Beim Kochen von Nervon (Syst. Nr. 4753 K) mit 10%iger methylalkoholischer Schwefelsäure, neben anderen Produkten (K., *H.* **145**, 256, 259). Findet sich nach Verfütterung von Phrenosin (Syst. Nr. 4753 K) im Harn von Hunden (SHIMIZU, *Bio. Z.* **117**, 264). — Das Sulfat liefert bei der Oxydation mit Chromsäure-Essigsäure-Gemisch Myristinsäure und andere Produkte (K., *H.* **185**, 175). — Nach Verfütterung oder Injektion

bei Hunden oder Kaninchen wird Sphingosin-sulfat durch den Harn wieder ausgeschieden (SH.). — $2C_{18}H_{37}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln. Unlöslich in Äther und Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser, leicht löslich in heißem Chloroform (SH.).

O.O.N-Triacetyl-sphingosin $C_{24}H_{43}O_5N = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 449). Zur Konstitution vgl. den vorangehenden Artikel. — *B.* Aus Sphingosin und Essigsäureanhydrid in Pyridin (KLENK, *H.* **185**, 180). — Krystalle (aus Aceton). F: 102—102,5° (K.). — Gibt beim Ozonisieren in Eisessig und nachfolgenden Spalten des Ozonids durch Wasserstoff bei Gegenwart von palladiniertem Bariumsulfat Myristinsäure und Myristinaldehyd (K., *H.* **185**, 172) und ein Reaktionsprodukt, das beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure und Behandeln mit Brom in Wasser α-Amino-β.γ-dioxy-buttersäure liefert (K., DIEBOLD, *H.* **198** [1931], 29).

N-Cerebronyl-sphingosin $C_{42}H_{83}O_4N = CH_3 \cdot [CH_2]_{21} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot [CH(OH) \cdot CH_2(OH)] \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. den Artikel Sphingosin. — *B.* Beim Erhitzen von Cerebron mit Eisessig und 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KLENK, *H.* **153**, 78). Auch die von THUDICHUM (*J. pr.* [2] **25** [1882]) im Verlaufe der Hydrolyse von Cerebron erhaltene Base „Ästhesin" war vermutlich unreines N-Cerebronyl-sphingosin. — Krystalle (aus Aceton). F: 83—84°. Löslich in heißem Methanol, sehr schwer löslich in Äther. — Gibt beim Stehenlassen mit 3-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin und Chloroform ein Tris-[3-nitro-benzoyl]-derivat (Syst. Nr. 938). [GERISCH]

E. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Aminoderivate des Acetaldehyds $C_2H_4O = CH_3 \cdot CHO$.

Aminoacetaldehyd $C_2H_5ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CHO$ (H 307; E I 449). *B.* Beim Kochen des α.β-Bis-benzamino-äthylens vom Schmelzpunkt 202—203° (Syst. Nr. 923) mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **54**, 2749).

Aminoacetaldehyd-dimethylacetal $C_4H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Imino-bis-[acetaldehyd-dimethylacetal] (S. 760) beim Erhitzen von Bromacetaldehyd-dimethylacetal mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak unter Druck auf etwa 140° (KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **121**, 1886). — Kp_{765}: 135°.

Aminoacetaldehyd-diäthylacetal, Aminoacetal, Acetalylamin $C_6H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (H 308; E I 449). *B.* Entsteht neben Diacetalylamin beim Erhitzen von Bromacetal und alkoh. Ammoniak unter Druck auf etwa 110—115° (HARTUNG, ADKINS, *Am. Soc.* **49**, 2521; BUCK, WRENN, *Am. Soc.* **51**, 3613) oder beim Erhitzen von Bromacetal mit flüssigem Ammoniak unter Druck auf 105° (BÖESEKEN, FELIX, *B.* **62**, 1311) oder von Jodacetal mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven auf 110—125° (BUCK, WRENN, *Am. Soc.* **51**, 3613). — *Darstellung* durch Erhitzen von Chloracetal mit alkoh. Ammoniak unter Druck: BUCK, WRENN. — Kp: 162—163° (BUCK, WRENN); Kp_{760}: 163—164° (BÖE., FELIX); Kp_{2}: 52—53° (HA., AD.). D^{25}: 0,9161; n_D^{25}: 1,4120 (HA., AD.). — Gleichgewicht der Reaktion $2C_2H_5 \cdot OH + H_2N \cdot CH_2 \cdot CHO \rightleftharpoons H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 + H_2O$ in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: HA., AD. Aminoacetal liefert mit Pentaerythrit beim Kochen mit absoluter alkoholischer Salzsäure Bis-aminoäthyliden-pentaerythrit $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH{<}^{O \cdot CH_2}_{O \cdot CH_2}{>}C{<}^{CH_2 \cdot O}_{CH_2 \cdot O}{>}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ neben einer krystallisierten, bei 124° schmelzenden Verbindung [vermutlich Monoaminoäthylidenpentaerythrit] (BÖE., FE., *B.* **62**, 1311, 1312). Aminoacetal gibt mit Phenol in Gegenwart von Eisessig-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in Gegenwart von konz. Salzsäure bei 100° 2-Amino-1-oxy-1-[4-oxy-phenyl]-äthan und 2-Amino-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan (HINSBERG, *B.* **56**, 852; D.R.P. 360607, 373286; *C.* **1923** II, 913; **1923** IV, 662; *Frdl.* **14**, 1275, 1278). Analog verlaufen die Reaktionen von Aminoacetal mit anderen cyclischen Oxy-Verbindungen, z. B. mit Thymol, Phenetol, Brenzcatechin, Pyrogallol und β-Naphthol (HI., *B.* **56**, 853, 854, 855, 856; D.R.P. 360607, 373286). Gibt beim Erwärmen mit Gallussäure und starker Salzsäure in Eisessig, zuletzt auf dem Wasserbad, 4.5.6-Trioxy-3-aminomethyl-

phthalid (Hi., *B.* **56**, 855; vgl. Hi., Meyer, *B.* **60**, 1915). Zur Einw. von anderen cyclischen Oxysäuren auf Aminoacetal in Gegenwart von Perchlorsäure vgl. Hinsberg, D.R.P. 478949; *C.* **1929** II, 1470; *Frdl.* **16**, 2829. Aminoacetal liefert beim Behandeln mit Pyrogallol-sulfonsäure-(4) in Eisessig + konz. Salzsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. Nr. 2932) (Hi., M., *B.* **60**, 1915; Hi., M., *B.* **64** [1931], 702).

HO· —CH·CH₂·NH₂
HO· SO₂—O
HO

Komplexe Platinsalze: Tschugajew, Orelkin, *Z. anorg. Ch.* **182**, 30. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_2Cl_2]$. Weingelbe Nadeln. F: 133°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: Tsch., O. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_4]Cl_2$. Farblose Krystalle. F: 130,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_4]PtCl_4$. Rosa Nadeln (aus Methanol). F: 137°. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: Tsch., O. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_2(NH_3)_2]PtCl_4$. Violette mikroskopische Nadeln. F: 151°. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_2(NH_3)_2]Cl_2$. Farblos. F: 127°. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: Tsch., O. — $[Pt(C_6H_{15}O_2N)_4]PtBr_4$. Orangerot. F: 123°.

1-Chlor-2-amino-äthan-sulfonsäure-(1), β-Chlor-äthylamin-β-sulfonsäure $C_2H_6O_3NClS = H_2N\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot SO_3H$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. H 4, 6.

Aminoacetaldehyd-imid $C_2H_6N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CH{:}NH$. — Verbindung $3H_2N\cdot CH_2\cdot CH{:}NH + NH_3 + 3HBr + H_2O$ (?). *B.* Durch längere Einw. von Ammoniak auf eine äther. Lösung von Bromacetaldehyd bei —10° bis —5° unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und Behandeln des entstandenen Öls mit Äther (Tschitschibabin, Schtschukina, *B.* **62**, 1078; Ж. **61**, 1648). Gelbliches Pulver. Unlöslich in kalten organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung ist farblos; sie wird beim Aufbewahren dunkel und verwandelt sich nach einigen Tagen in eine Gallerte. Die Verbindung wird beim Aufbewahren sowie beim Erwärmen für sich oder in organischen Lösungsmitteln allmählich dunkel und geht in eine schwarze Masse über. Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung Glyoxalphenylosazon.

Methylaminoacetaldehyd-dimethylacetal, Methyl-[β.β-dimethoxy-äthyl]-amin $C_5H_{13}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Methyl-bis-[β.β-dimethoxy-äthyl]-amin bei 12stdg. Erhitzen man Bromacetaldehyd-dimethylacetal und Methylamin in Methanol im Autoklaven auf 140° (Kermack, Perkin, Robinson, *Soc.* **121**, 1885). — Öl. Kp_{760}: 140°. Riecht ähnlich wie Aminoacetal.

Methylaminoacetaldehyd-diäthylacetal, Methylamino-acetal, Methyl-acetalylamin $C_7H_{17}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 308). Liefert mit Brenzcatechin und Salzsäure je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 2-Methylamino-1-oxy-1-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan und 2-Methylamino-1.1-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-äthan (Hinsberg, *B.* **56**, 854; D.R.P. 360607, 373286; *C.* **1923** II, 913; **1923** IV, 662; *Frdl.* **14**, 1275, 1278). Beim Erwärmen mit Gallussäure und Eisessig-Salzsäure entsteht 4.5.6-Trioxy-3-methylaminomethyl-phthalid (Hi., Meyer, *B.* **60**, 1915).

Dimethylaminoacetaldehyd - hydroxymethylat, Trimethyl - [β - oxo - äthyl] - ammoniumhydroxyd, Betainaldehyd $C_5H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ (H 309). *B.* Das Chlorid wurde neben seiner trimeren Form durch Einw. von konz. Salzsäure auf Trimethyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd erhalten (Voet, *Bl.* [4] **45**, 1017). — Chlorid $C_5H_{12}ON\cdot Cl$. Hygroskopische Masse. Löslich in Wasser, absol. Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther; reduziert Fehlingsche Lösung (Brabant, *Arch. int. Pharmacod.* **25**, 301; *C.* **1921** III, 124; V.). Physiologisches Verhalten: B.; E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1183. — Chloroaurat. Krystallographisches: Guth, *M.* **45**, 639. F: 251—252°.

Trimeres Trimethyl-[β-oxo-äthyl]-ammoniumhydroxyd, trimerer Betainaldehyd $C_{15}H_{39}O_6N_3 = (C_5H_{13}O_2N)_3$. Bildung des Chlorids s. bei der monomeren Form. — $(C_5H_{12}ON\cdot Cl)_3 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 100° (Voet, *Bl.* [4] **45**, 1019). Unlöslich in absol. Alkohol und Äther, löslich in Wasser und Eisessig. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Gibt dasselbe Acetat des Semicarbazons wie die monomere Form. — Chloroplatinat. Mikrokrystallinisch. Orangegelb.

Trimethyl-acetalyl-ammoniumhydroxyd $C_9H_{23}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 309). Zur Bildung nach Berlinerblau (*B.* **17** [1884], 1141) vgl. Brabant, *Arch. int. Pharmacod.* **25**, 300; *C.* **1921** III, 124; Voet, *Bl.* [4] **45**, 1017. — Gibt bei der Einw. von konz. Salzsäure monomeres und trimeres Trimethyl-[β-oxo-äthyl]-ammoniumchlorid (V.). Ist physiologisch unwirksam (B.).

Betainaldehyd-semicarbazon $C_6H_{16}O_2N_4 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. — Acetat $(CH_3)_3N(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus monomerem oder trimerem Betainaldehydchlorid und Semicarbazid in essigsaurer Lösung beim Erwärmen

(VOET, *Bl.* [4] **45**, 1018). Krystalle (aus Wasser). F: 305° (Maquennescher Block). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser.

1-Mercapto-2-[sulfomethyl-amino]-äthan-sulfonsäure-(1) $C_3H_9O_6NS_3 = HO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot SO_3H$. — *B.* Das Salz $NaO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(SAu)\cdot SO_3Na$(?) (fast farbloses, in Wasser leicht lösliches Pulver) entsteht beim Behandeln von 1-Chlor-2-amino-äthan-sulfonsäure-(1) (vgl. H **4**, 6) mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung, Überführen in das S-Goldsalz und Erhitzen mit formaldehydschwefligsaurem Natrium in wäßr. Lösung auf 90° (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 513799; *C.* **1931** II, 1317; *Frdl.* **16**, 2565).

Bis-[β.β-dimethoxy-äthyl]-amin, β.β.β'.β'-Tetramethoxy-diäthylamin, Imino-bis-[acetaldehyd-dimethylacetal] $C_8H_{19}O_4N = HN[CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht neben Aminoacetaldehyd-dimethylacetal beim Erhitzen von Bromacetaldehyd-dimethylacetal mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven auf etwa 140° (KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **121**, 1886). — Kp_{34}: 163°.

Bis-[β.β-diäthoxy-äthyl]-amin, β.β.β'.β'-Tetraäthoxy-diäthylamin, Diacetalylamin $C_{12}H_{27}O_4N = HN[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$ (H 311). *B.* Entsteht neben Aminoacetal beim Erhitzen von Bromacetal mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 110—115° (HARTUNG, ADKINS, *Am. Soc.* **49**, 2521; BUCK, WRENN, *Am. Soc.* **51**, 3613) oder mit flüssigem Ammoniak unter Druck auf 105° (BÖESEKEN, FELIX, *B.* **62**, 1311), vorteilhafter durch Erhitzen von Jodacetal mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 110—125° (BU., W.). — Kp_3: 127—130° (H., A.); Kp_{10}: 130—138° (BU., W.); Kp_{18}: 145° (BÖE., F.). D^{25}: 0,9541; n_D^{25}: 1,4210 (H., A.). — Gleichgewicht der Reaktion $2C_2H_5\cdot OH + NH(CH_2\cdot CHO)_2 \rightleftharpoons NH[CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2 + H_2O$ in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: H., A.

Methyl-bis-[β.β-dimethoxy-äthyl]-amin $C_9H_{21}O_4N = CH_3\cdot N[CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht neben Methylaminoacetaldehyd-dimethylacetal beim Erhitzen von Bromacetaldehyd-dimethylacetal und Methylamin in Methanol im Autoklaven auf 140° (KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **121**, 1885). — Viscoses Öl. Kp_{10}: 100—105°.

Isovaleraminoacetaldehyd-isovalerylimid $C_{12}H_{22}O_2N_2 = C_4H_9\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot CO\cdot C_4H_9$ ist desmotrop mit α.β-Bis-isovaleramino-äthylen (S. 713).

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_3H_6O.

1. *Aminoderivate des Propionaldehyds* $C_3H_6O = CH_3\cdot CH_2\cdot CHO$.

α-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{17}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven auf 125—130° (BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, *Soc.* **127**, 585). — Flüssigkeit. Kp_{40}: 79—80°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Chloroform, löslich in Äther. — Liefert beim Behandeln mit Methylsenföl und Kochen des Reaktionsprodukts mit 5n-Salzsäure 2-Mercapto-1.4-dimethyl-imidazol, 2-Äthylmercapto-1.4-dimethyl-imidazol und 2-Methylamino-5-äthoxy-4-methyl-4.5-dihydro-thiazol in je nach der Dauer des Kochens wechselnden Mengen. Gibt mit Phenylsenföl α-[ω-Phenyl-thioureido]-propionaldehyd-diäthylacetal.

α-Methylamino-propionaldehyd $C_4H_9ON = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. Liefert mit der Dikaliumverbindung des Acetondicarbonsäure-monoäthylesters unter Bedingungen, die eine Verseifung ausschließen, 1.2-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(5)-äthylester (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *A.* **422**, 10).

α-Methylamino-propionaldehyd-diäthylacetal $C_8H_{19}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-propionaldehyd-diäthylacetal mit Methylamin in absol. Alkohol auf 125—130° (BURTLES, PYMAN, ROYLANCE, *Soc.* **127**, 586). — Öl. Kp_{18-19}: 66—69°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumrhodanid und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 1.5-Dimethyl-imidazolthion-(2).

β-Amino-propionaldehyd-diäthylacetal $C_7H_{17}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 312). Reaktion mit 35%iger Formaldehyd-Lösung und mit Methylvinylketon: WOHL, PRILL, *A.* **440**, 142, 144.

β-Methylamino-propionaldehyd $C_4H_9ON = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich neben dem Polymeren beim Behandeln von β-Methylamino-propionaldehyd-dimethylacetal mit konz. Salzsäure (VOET, *Bl.* [4] **45**, 66). — $C_4H_9ON + HCl$. Amorph, hygroskopisch. Löslich in Wasser, absol. Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

Polymerer β-Methylamino-propionaldehyd $(C_4H_9ON)_x$. *Bildung* des Hydrochlorids s. bei der monomeren Form. — $(C_4H_9ON + HCl)_x$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Äther; ist nicht hygroskopisch (VOET, *Bl.* [4] **45**, 66). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Gibt dasselbe Semicarbazon wie die monomere Form.

β-Methylamino-propionaldehyd-dimethylacetal $C_6H_{15}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen Methyl-bis-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-amin

beim Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal mit Methylamin im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 62). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{760}: 164,5°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_6H_{15}O_2N + HCl$. Hygroskopische Blättchen.

β-Methylamino-propionaldehyd-diäthylacetal $C_8H_{19}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 313). Liefert beim Behandeln mit Methylvinylketon in Äther unter Kühlung mit Kältemischung β-[Methyl-(γ-oxo-butyl)-amino]-propionaldehyd-diäthylacetal (S. 765) (WOHL, PRILL, *A.* **440**, 144).

β-Methylamino-propionaldehyd-semicarbazon $C_5H_{12}ON_4 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. — Acetat $C_5H_{12}ON_4 + C_2H_4O_2$. *B.* Durch Erhitzen von monomerem oder polymerem β-Methylamino-propionaldehyd-hydrochlorid in Eisessig mit Semicarbazid (VOET, *Bl.* [4] **45**, 66). Krystalle (aus Wasser). F: 300° (Maquennescher Block). Unlöslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser.

β-Dimethylamino-propionaldehyd-hydroxymethylat, Trimethyl-[γ-oxo-propyl]-ammoniumhydroxyd, „β-Homomuscarin" $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ (E I 450). Das von BRABANT (*H.* **86** [1913], 212) beschriebene Präparat ist nach VOET (*Bl.* [4] **45**, 1020) ein Gemisch der monomeren und polymeren Form, das noch bis zu 10% Salzsäure enthält. — *B.* Das Chlorid entsteht neben der trimeren Form aus dem Dimethylacetal (s. u.) beim Behandeln mit konz. Salzsäure (VOET, *Bl.* [4] **45**, 1020). — Chlorid $C_6H_{14}ON\cdot Cl$. Sirupöse Masse, die im Exsiccator fest wird. Löslich in Wasser, absol. Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther (V.). Physiologische Wirkung: BRABANT, *Arch. int. Pharmacod.* **25**, 311; *C.* **1921** III, 124; vgl. a. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1185. — $C_6H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Zersetzt sich auf dem Maquenneschen Block bei ca. 153° (V.). — $2C_6H_{14}ON\cdot Cl + PtCl_4 + 1H_2O$. Orangefarben, mikrokrystallinisch. Zersetzt sich auf dem Maquenneschen Block (V.).

Trimeres Trimethyl-[γ-oxo-propyl]-ammoniumhydroxyd $(C_6H_{15}O_2N)_3$. Das Mol.-Gew. des Chlorids wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt. *Bildung* des Chlorids s. bei der monomeren Form. — $(C_6H_{14}ON\cdot Cl)_3$. Pulver. Löslich in Wasser und Eisessig, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (VOET, *Bl.* [4] **45**, 1021). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Gibt beim Erhitzen auf 60° Acrolein. Gibt dasselbe Semicarbazon wie die monomere Form. — $(C_6H_{14}ON\cdot Cl)_3 + 3AuCl_3$. Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 193° (Maquennescher Block). — Chloroplatinat. Orangefarbene mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich auf dem Maquenneschen Block.

Trimethyl-[γ.γ-dimethoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. — Chlorid $C_8H_{20}O_2N\cdot Cl$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal und Trimethylamin in Benzol im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 1020). Gibt mit konz. Salzsäure monomeres und trimeres Trimethyl-[γ-oxo-propyl]-ammoniumchlorid.

Trimethyl-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. Physiologische Wirkung des Chlorids: BRABANT, *Arch. int. Pharmacod.* **25**, 311; *C.* **1921** III, 124; vgl. a. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1185.

β-Dimethylamino-propionaldehyd-semicarbazon-hydroxymethylat, Trimethyl-[γ-semicarbazono-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{18}O_2N_4 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. — Acetat $C_7H_{17}ON_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 306° (Maquennescher Block) (VOET, *Bl.* [4] **45**, 1021). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser.

β-Äthylamino-propionaldehyd $C_5H_{11}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ (H 313). *B.* Das Hydrochlorid bildet sich neben dem Trimeren aus dem Dimethylacetal und konz. Salzsäure (VOET, *Bl.* [4] **45**, 67). — $C_5H_{11}ON + HCl$. Hygroskopische Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

Trimerer β-Äthylamino-propionaldehyd $(C_5H_{11}ON)_3$ (H 313). *Bildung* des Hydrochlorids s. bei der monomeren Form. — $(C_5H_{11}ON + HCl)_3$. Krystalle. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung; gibt dasselbe Semicarbazon wie die monomere Form (VOET, *Bl.* [4] **45**, 67).

β-Äthylamino-propionaldehyd-dimethylacetal $C_7H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen Äthyl-bis-[γ.γ-dimethoxy-propyl]-amin beim Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal mit Äthylamin im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 63). — Kp_{760}: 177,3° (korr.). D^{20}: 0,9095. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_7H_{17}O_2N + HCl$. Hygroskopische Blättchen.

β-Äthylamino-propionaldehyd-semicarbazon $C_6H_{14}ON_4 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. — Acetat $C_6H_{14}ON_4 + C_2H_4O_2$. Prismen. F: 301,5° (Maquennescher Block) (VOET, *Bl.* [4] **45**, 67).

β-Diäthylamino-propionaldehyd $C_7H_{15}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich neben dem Polymeren aus dem Dimethylacetal und konz. Salzsäure

(VOET, *Bl.* [4] **45**, 68). — $C_7H_{15}ON + HCl$. Hygroskopische Masse. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Enthielt wohl noch geringe Mengen der polymeren Form.

Polymerer β-Diäthylamino-propionaldehyd $(C_7H_{15}ON)_x$. *Bildung* des Hydrochlorids s. bei der monomeren Form. — $(C_7H_{15}ON + HCl)_x$. Krystallinisch, nicht hygroskopisch. Schwer löslich in Alkohol (VOET, *Bl.* [4] **45**, 68). — Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Gibt dasselbe Semicarbazon wie die monomere Form. — $(C_7H_{15}ON + HAuCl_4)_x$. Braune Masse. Zersetzt sich bei ca. 100° (V.).

β-Diäthylamino-propionaldehyd-dimethylacetal $C_9H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal mit Diäthylamin im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 64). — Kp_{760}: 194,2°. D^{20}: 0,8846. — $C_9H_{21}O_2N +$ HCl. Sehr hygroskopische Nadeln.

β-Diäthylamino-propionaldehyd-semicarbazon $C_8H_{18}ON_4 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. — Acetat $C_8H_{18}ON_4 + C_2H_4O_2$. F: 309,5° (Maquennescher Block) (VOET, *Bl.* [4] **45**, 68).

β-Diäthylamino-propionaldehyd-hydroxyäthylat, Triäthyl-[γ-oxo-propyl]-ammoniumhydroxyd, „Triäthyl-homomuscarin" $C_9H_{21}O_2N = (C_2H_5)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. — Chlorid $C_9H_{20}ON\cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-diäthylacetal mit alkoh. Triäthylamin-Lösung im Rohr auf 100° und Behandeln des entstandenen Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (BRABANT, *Arch. int. Pharmacod.* **25**, 306; *C.* **1921** III, 124). Hygroskopische Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (B.). Physiologische Wirkung: B.; vgl. a. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1185. — $C_9H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (B.).

β-Propylamino-propionaldehyd $C_6H_{13}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich neben dem Polymeren durch Einw. von konz. Salzsäure auf das Dimethylacetal (VOET, *Bl.* [4] **45**, 67). — $C_6H_{13}ON + HCl$. Hygroskopische Masse. Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

Polymerer β-Propylamino-propionaldehyd $(C_6H_{13}ON)_x$. *Bildung* des Hydrochlorids s. bei der monomeren Form. — $(C_6H_{13}ON + HCl)_x$. Krystallinisch. Unlöslich in Alkohol (VOET, *Bl.* [4] **45**, 68). Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Gibt dasselbe Semicarbazon wie die monomere Form (VOET, *Bl.* [4] **45**, 68).

β-Propylamino-propionaldehyd-dimethylacetal $C_8H_{19}O_2N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben geringen Mengen Propyl-bis-[γ.γ-dimethoxy-propyl]-amin beim Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal mit Propylamin im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 64). — Farbloses Öl. Kp_{760}: 195,5°. D^{20}: 0,9002. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_8H_{19}O_2N + HCl$. Krystallinisch.

β-Propylamino-propionaldehyd-semicarbazon $C_7H_{16}ON_4 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. — Acetat $C_7H_{16}ON_4 + C_2H_4O_2$. F: 303° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 68).

Dipropyl-[γ.γ-dimethoxy-propyl]-amin, β-Dipropylamino-propionaldehyd-dimethylacetal $C_{11}H_{25}O_2N = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal mit Dipropylamin im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 65). — Farbloses Öl. Kp_{760}: 223,4°. D^{20}: 0,8715. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_{11}H_{25}O_2N + HCl$. Hygroskopischer Sirup. Krystallisiert beim Aufbewahren im Exsiccator.

Methyl-bis-[γ.γ-dimethoxy-propyl]-amin, β.β'-Methylimino-bis-[propionaldehyd-dimethylacetal] $C_{11}H_{25}O_4N = CH_3\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben β-Methylamino-propionaldehyd-dimethylacetal beim Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal mit Methylamin im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 63). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: ca. 130°. D^{20}: 0,9759. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Äthyl-bis-[γ.γ-dimethoxy-propyl]-amin, β.β'-Äthylimino-bis-[propionaldehyd-dimethylacetal] $C_{12}H_{27}O_4N = C_2H_5\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* In geringer Menge neben β-Äthylamino-propionaldehyd-dimethylacetal durch Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal mit Äthylamin im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 63). — Leichtgefärbtes Öl. Kp_{20}: ca. 133°. D^{20}: 0,9608. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Propyl-bis-[γ.γ-dimethoxy-propyl]-amin, β.β'-Propylimino-bis-[propionaldehyd-dimethylacetal] $C_{13}H_{29}O_4N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* In geringer Menge neben β-Propylamino-propionaldehyd-dimethylacetal durch Erhitzen von β-Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal mit Propylamin im Rohr auf 100° (VOET, *Bl.* [4] **45**, 64). — Leichtgefärbtes Öl. Kp_{20}: ca. 140°. D^{20}: 0,9483. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

2. ***Aminoderivate des Acetons*** $C_3H_6O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

Aminopropanon, Aminoaceton, Methyl-aminomethyl-keton $C_3H_7ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 314; E I 450). *B.* Zur Darstellung von Aminoaceton durch Reduktion von Isonitrosoaceton mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure nach GABRIEL, PINKUS (*B.* **26** [1893], 2200) vgl. H. FISCHER, STURM, FRIEDRICH, *A.* **461**, 245, 257. Aminoaceton entsteht beim Kochen von 1.2-Bis-benzamino-propen-(1) mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure (WINDAUS, DÖRRIES, JENSEN, *B.* **54**, 2750). — Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit Acetonoxalester in alkal. Lösung (E I 451) erhält man je nach der Menge des angewandten Alkalis wechselnde Mengen 4-Methyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2), 2-Methyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(4) und 2-Methyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (FI., ST., FR.; FI., BEYER, ZAUCKER, *A.* **486** [1931], 58).

Trimethyl-acetonyl-ammoniumhydroxyd, Acetonmuscarin $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (H 315). — Chlorid $C_6H_{14}ON \cdot Cl$. Schmilzt gegen 20—30°; bräunt sich an der Luft; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (BRABANT, *Arch. int. Pharmacod.* **25**, 305; *C.* **1921** III, 124). Ist physiologisch unwirksam (B.; vgl. a. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1184). — $2C_6H_{14}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Schmilzt unter Zersetzung bei 217—223°; löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (B.).

Methyläthylamino-aceton, Methyl-äthyl-acetonyl-amin $C_6H_{13}ON = (CH_3)(C_2H_5) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chloraceton auf Methyläthylamin in Äther unter zeitweiser Kühlung (MEISENHEIMER, Mitarb., *B.* **57**, 1752). — Flüssigkeit von unangenehmem basischem Geruch. Färbt sich auch unter Luftabschluß langsam innerhalb 12 Std. schwach gelb; wird an der Luft allmählich rotbraun und verharzt. Kp_{15}: 44—45°. — Pikrat $C_6H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt unscharf bei 80—85°. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_6H_{13}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Schmilzt bei 115—122°.

Acetaminoaceton $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Glycin beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 103). — Wurde nicht isoliert. Gibt beim Kochen mit 4-Nitro-phenylhydrazin und verd. Schwefelsäure Methylglyoxal-bis-[4-nitro-phenylhydrazon]. Beim Verseifen mit Salzsäure und nachfolgenden Destillieren mit Alkali und Quecksilber(II)-chlorid und Sublimieren erhält man 2.5-Dimethylpyrazin.

1.3-Diamino-propanon-(2), α.α'-Diamino-aceton, Bis-aminomethyl-keton $C_3H_8ON_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (H 318; E I 451). — Hydrochlorid. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1185. — $C_3H_8ON_2 + H_2SnCl_4$. Bildet außer der von KALISCHER (*B.* **28** [1895], 1520) beschriebenen Form auch orangefarbene Krystalle, die sich bei 220° zersetzen (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 84; *C.* **1925** I, 1175).

α.α'-Diamino-aceton-oxim $C_3H_9ON_3 = (H_2N \cdot CH_2)_2C{:}N \cdot OH$. *B.* Aus α.α'-Diamino-aceton-hydrochlorid und Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Natronlauge bei 60° (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 88; *C.* **1925** I, 1175). — $C_3H_9ON_3 + 2HCl$. Monokline Nadeln. F: 207° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. D: 1,525. Brechungsindices: M., P.

α.α'-Bis-acetamino-aceton $C_7H_{12}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2CO$ (H 318; E I 415). *B.* Zur Bildung nach FRANCHIMONT, FRIEDMANN (*R.* **26** [1907], 226) vgl. MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 85; *C.* **1925** I, 1175).

Oxim $C_7H_{13}O_3N_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2C{:}N \cdot OH$. *B.* Aus α.α'-Bis-acetamino-aceton und Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Natronlauge (MANN, POPE, *Pr. roy. Soc.* [A] **107**, 85; *C.* **1925** I, 1175). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—178°. Löslich in kaltem Wasser und Alkohol; schwer löslich in Aceton und Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in Essigsäure oder mit Aluminiumamalgam und Alkohol und folgendes Verseifen in 1.2.3-Triamino-propan übergeführt.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_4H_8O.

1. ***Aminoderivate des Butyraldehyds*** $C_4H_8O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$.

β-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal $C_8H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim längeren Erhitzen von β-Chlor-butyraldehyd-diäthylacetal mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120—130° (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 171). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 72° bis 75°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Petroläther. — $C_8H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 74°.

3-Methylamino-butanal-(1), β-Methylamino-butyraldehyd $C_5H_{11}ON = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim tropfenweisen Eintragen einer wäßr. Lösung des Diäthylacetals in rauchende Salzsäure unter Kühlung (MANNICH, HORKHEIMER,

Ar. **1926**, 173). — Hydrochlorid. Gelber Sirup. — $C_5H_{11}ON + HAuCl_4$. Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 96°.

Diäthylacetal $C_9H_{21}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von β-Chlor-butyraldehyd-diäthylacetal mit alkoh. Methylamin-Lösung im Autoklaven auf 115—125° (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 172, 173). — Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Kp_{12}: 77—79°. Mischbar mit Wasser. — $C_9H_{21}O_2N + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Aceton + Äther). Sehr empfindlich gegen Säuredämpfe.

3-Dimethylamino-butanal-(1), β-Dimethylamino-butyraldehyd $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim tropfenweisen Eintragen des Diäthylacetals in rauchende Salzsäure bei —10° (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 176). — $C_6H_{13}ON + HAuCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 172°.

Diäthylacetal $C_{10}H_{23}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim längeren Erhitzen von β-Chlor-butyraldehyd-diäthylacetal mit alkoh. Dimethylamin-Lösung im Autoklaven auf 120—130° (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 176). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 92°. Etwas löslich in Wasser.

β-Dimethylamino-butyraldehyd-diäthylacetal-hydroxymethylat, Trimethyl-[4.4-diäthoxy-butyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. — Jodid $C_{11}H_{26}O_2N\cdot I$. *B.* Aus dem Diäthylacetal und Methyljodid in Alkohol (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 176). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 133°.

3-Diäthylamino-butanal-(1), β-Diäthylamino-butyraldehyd $C_8H_{17}ON = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem folgenden Diäthylacetal und rauchender Salzsäure bei —10° (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 178). — Das Hydrochlorid gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser β-Diäthylamino-butylalkohol.

Diäthylacetal $C_{12}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim längeren Erhitzen von β-Chlor-butyraldehyd-diäthylacetal mit Diäthylamin im Rohr auf 155—160° (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 178). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 105°. Kaum löslich in Wasser.

β-Diäthylamino-butyraldehyd-diäthylacetal-hydroxymethylat, Methyl-diäthyl-[4.4-diäthoxy-butyl-(2)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. — Jodid $C_{13}H_{30}O_2N\cdot I$. *B.* Aus dem Diäthylacetal und Methyljodid in Alkohol unter Kühlung (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 178). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 98—100°.

[β.β-Diäthoxy-äthyl]-[4.4-diäthoxy-butyl-(2)]-amin, [4.4-Diäthoxy-butyl-(2)]-acetalyl-amin $C_{14}H_{31}O_4N = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-butyraldehyd-diäthylacetal mit Aminoacetal im Rohr auf 125° (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 171). — Flüssigkeit von aminartigem Geruch. Kp_{14}: 140—145°. Unlöslich in Wasser. — Wird durch konz. Salzsäure rasch unter Dunkelfärbung verändert.

γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal $C_8H_{19}O_2N = H_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 319). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Zinkchlorid auf 180° 3-[β-Amino-äthyl]-indol (E I **22**, 636) (EWINS, *Soc.* **99** [1911], 272).

2. ***Aminoderivate des Methyläthylketons*** $C_4H_8O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

1-Amino-butanon-(2), Aminomethyl-äthyl-keton $C_4H_9ON = C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ (H 319). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 1.2.2-Tris-[carbäthoxy-amino]-butan oder 1.2.2-Tris-[ω-phenyl-ureido]-butan mit konz. Salzsäure im Rohr auf 80—90° (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] **107**, 189). Die freie Base wurde erhalten beim Aufbewahren von 1.2.2-Tris-carbonylamino-butan (s. u.) an der Luft und Erwärmen des entstandenen festen Produkts mit 10%iger Natronlauge (C., G., *J. pr.* [2] **107**, 192). — Fischartig riechendes Öl. — $C_4H_9ON + HCl$. F: 150°. — Pikrat $C_4H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 241°.

1.2.2-Tris-[carbäthoxy-amino]-butan $C_{13}H_{25}O_6N_3 = C_2H_5\cdot C(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer äther. Lösung von Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-triazid mit überschüssigem absolutem Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] **107**, 189). — Wurde nicht rein erhalten. Dicke ölige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 80° 1-Amino-butanon-(2).

1.2.2-Tris-carbonylamino-butan $C_7H_7O_3N_3 = C_2H_5\cdot C(N:CO)_2\cdot CH_2\cdot N:CO$. *B.* Beim Kochen von Butan-tricarbonsäure-(1.2.2)-triazid mit trocknem Äther oder besser mit Benzol (CURTIUS, GUND, *J. pr.* [2] **107**, 182, 191). — Dickes, gelbliches, die Augen zu Tränen reizendes Öl. Unlöslich in Wasser; mischt sich mit Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Beim Aufbewahren an der Luft und Erwärmen des entstandenen festen Produkts mit 10%iger Natronlauge erhält man 1-Amino-butanon-(2).

3-Acetamino-butanon-(2), Methyl-[α-acetamino-äthyl]-keton, α-Acetamino-α-methyl-aceton $C_6H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Alanin mit Acetanhydrid und Pyridin (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 102). — Farbloses

Öl. — Gibt beim Verseifen mit Salzsäure und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Quecksilber(II)-chlorid und Kaliumcarbonat 2.3.5.6-Tetramethyl-pyrazin. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und verd. Schwefelsäure entsteht Diacetyl-bis-phenylhydrazon.

Guanylhydrazon $C_7H_{15}ON_5 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$. Prismen. F: 183—184° (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 103). — Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

4-Amino-butanon-(2), Methyl-[β-amino-äthyl]-keton $C_4H_9ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (H 319). *B.* Erscheint nach subcutaner Injektion von δ-Amino-n-valeriansäure im Hundeharn (KEIL, *H.* **172**, 311). — Das Hydrochlorid liefert bei der erschöpfenden Methylierung Trimethyl-[γ-oxo-butyl]-ammoniumchlorid. — $C_4H_9ON + HAuCl_4$. F: 144—145°. — $2C_4H_9ON + H_2PtCl_6$. F: 207—208° (Zers.). — Pikrolonat $C_4H_9ON + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 232°.

4-Dimethylamino-butanon-(2), Methyl-[β-dimethylamino-äthyl]-keton $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (E I 452). *B.* Neben Methyl-[β.β'-bis-dimethylamino-isopropyl]-keton (S. 766) bei der Einw. von Formaldehyd-Lösung und Dimethylaminhydrochlorid auf Acetessigsäure (MANNICH, D.R.P. 393633; *C.* **1924** II, 1025; *Frdl.* **14**, 364; M., CURTAZ, *Ar.* **1926**, 749). — Kp_{12}: 51—52° (M.; M., C.). — Liefert bei der Einw. von Brom und Bromwasserstoff in Eisessig 1-Brom-4-dimethylamino-butanon-(2)-hydrobromid (M., GOLLASCH, *B.* **61**, 265). — Pikrat. F: 108° (M., BALL, *Ar.* **1926**, 75).

Hydroxymethylat, Trimethyl-[γ-oxo-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht durch erschöpfende Methylierung von 4-Amino-butanon-(2)-hydrochlorid mit Dimethylsulfat (KEIL, *H.* **172**, 313). — Chlorid. Strahlige Krystallmasse. — $C_7H_{16}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle.

Methyl-[γ.γ-diäthoxy-propyl]-[γ-oxo-butyl]-amin, β-[Methyl-(γ-oxo-butyl)-amino]-propionaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{25}O_3N = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylvinylketon und β-Methylamino-propionaldehyd-diäthylacetal in Äther in Kältemischung (WOHL, PRILL, *A.* **440**, 144). — Hellgelbe ölige Flüssigkeit. Läßt sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Geht bei der Einw. von rauchender Salzsäure in das Hydrochlorid des 1-Methyl-3-acetyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridins über.

Methyl-bis-[γ-oxo-butyl]-amin $C_9H_{17}O_2N = CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (E I 452). Wird als α-Form des 4-Oxy-1.4-dimethyl-3-acetyl-piperidins erkannt (MANNICH, BALL, *Ar.* **1926**, 66).

Tris-[γ-oxo-butyl]-amin, γ.γ'.γ''-Trioxo-tributylamin $C_{12}H_{21}O_3N = N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim längeren Kochen von Aceton mit 30%iger Formaldehyd-Lösung und Ammoniumchlorid auf dem Wasserbad (MANNICH, RITSERT, *Ar.* **1926**, 165). — Nicht rein erhalten. Kp_{15}: 125—135°.

Trioxim, Tris-[γ-oximino-butyl]-amin $C_{12}H_{24}O_3N_4 = N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH]_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Tris-[γ-oxo-butyl]-amin (Kp_{15}: 125—135°) und Hydroxylaminhydrochlorid (MANNICH, RITSERT, *Ar.* **1926**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. — $C_{12}H_{24}O_3N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°.

1-Brom-4-dimethylamino-butanon-(2), Brommethyl-[β-dimethylamino-äthyl]-keton $C_6H_{12}ONBr = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von Brom und Bromwasserstoff auf 4-Dimethylamino-butanon-(2) in Eisessig (MANNICH, GOLLASCH, *B.* **61**, 265). — Das Hydrobromid liefert bei allmählicher Einw. von Barytwasser 1.1-Dimethyl-3-oxo-pyrrolidiniumbromid. — $C_6H_{12}ONBr + HBr$. Schuppen (aus Alkohol). F: 103°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_5H_{10}O$.

1. *Aminoderivate des Pentanals* $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHO$.

4-Formamino-pentanal-(1), γ-Formamino-n-valeraldehyd bzw. 1-Formyl-5-oxy-2-methyl-pyrrolidin $C_6H_{11}O_2N = OHC \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ bzw.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{————}CH_2 \\ HO \cdot HC \cdot N(CHO) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$$

B. In geringer Menge beim Ozonisieren von 6-Formamino-2-methyl-hepten-(2) (S. 674) in Eisessig und Behandeln des mit Äther versetzten Reaktionsgemisches mit Zinkstaub (HELFERICH, DOMMER, *B.* **53**, 2011). — Öl. Kp_{14}: 84°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

4-Acetamino-pentanal-(1), γ-Acetamino-n-valeraldehyd bzw. 1-Acetyl-5-oxy-2-methyl-pyrrolidin $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ bzw.

$$\begin{array}{l} H_2C\text{————}CH_2 \\ HO \cdot HC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$$

B. Aus 6-Acetamino-2-methyl-hepten-(2) (S. 674) analog der

vorhergehenden Verbindung (HELFERICH, DOMMER, *B.* **63**, 2012). — Öl. Kp_{15}: 102—103°. D_4^{18}: 1,054. n_D^{18}: 1,4695. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung allmählich bei Zimmertemperatur. Färbt fuchsinschweflige Säure langsam rot. Trübt sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Entwicklung eines stechenden Geruchs. Liefert mit methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur 1-Acetyl-5-methoxy-2-methyl-pyrrolidin (Syst. Nr. 3105). Physiologische Wirkung bei Hunden, Kaninchen und Fröschen: H., D., *B.* **63**, 2007.

4-Propionylamino-pentanal-(1), γ-Propionylamino-n-valeraldehyd bzw. **1-Propionyl-5-oxy-2-methyl-pyrrolidin** $C_8H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ bzw. $\begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH_2 \\ HO\cdot HC\cdot N(CO\cdot C_2H_5)\cdot & & CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus 6-Propionylamino-2-methyl-hepten-(2) (S. 674) analog der vorhergehenden Verbindung (HELFERICH, DOMMER, *B.* **63**, 2014). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. — Geht bei der Vakuumdestillation in 1-Propionyl-2-methyl-Δ^4-pyrrolin über. Liefert mit methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur 1-Propionyl-5-methoxy-2-methyl-pyrrolidin.

2. ***Aminoderivate des Pentanons-(2)*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

5-Diäthylamino-pentanon-(2), Methyl-[γ-diäthylamino-propyl]-keton $C_9H_{19}ON = (C_2H_5)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-[β-Diäthylamino-äthyl]-acetessigsäure-äthylester mit 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (I. G. Farbenind., D.R.P. 486079; *C.* **1930** I, 1006; *Frdl.* **16**, 2685). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 83—85°. — Wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in 5-Diäthylamino-pentanol-(2) übergeführt.

3. ***Aminoderivate des Pentanons-(3)*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Dimethylamino-pentanon-(3), Äthyl-[β-dimethylamino-äthyl]-keton, β-Dimethylamino-diäthylketon $C_7H_{15}ON = C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bildet sich neben 1-Dimethylamino-2-methyl-butanon-(3) beim längeren Kochen von Methyläthylketon mit Paraformaldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid unter Zusatz von Alkohol (MANNICH, HOF, *Ar.* **1927**, 592). — Öl. Kp_{13}: 103—104°. — Chloroaurat. F: 128°.

1-Diäthylamino-pentanon-(3), Äthyl-[β-diäthylamino-äthyl]-keton, β-Diäthylamino-diäthylketon $C_9H_{19}ON = C_2H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (H 320). Das Pikrat schmilzt bei 74,5° (DELABY, *C. r.* **182**, 141).

4. ***Aminoderivate des 2-Methyl-butanons-(3)*** $C_5H_{10}O = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

1-Dimethylamino-2-methyl-butanon-(3), Methyl-[β-dimethylamino-isopropyl]-keton, Dimethyl-[β-acetyl-propyl]-amin $C_7H_{15}ON = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ (E I 452). *B.* Bildet sich neben 1-Dimethylamino-pentanon-(3) beim längeren Kochen von Methyläthylketon mit Paraformaldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid unter Zusatz von Alkohol (MANNICH, HOF, *Ar.* **1927**, 592; I. G. Farbenind., D. R. P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). Aus dem Dimethylaminsalz der α-Methyl-acetessigsäure und Formaldehyd in schwach salzsauer gehaltener Lösung (M., CURTAZ, *Ar.* **1926**, 742, 749). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 60—64° (I. G. Farbenind.); Kp_{15}: 56—58° (M., C.); Kp_{13}: 53—55° (M., H.). Löslich in Wasser (M., C.). — Das Hydrochlorid krystallisiert schwer (M., C.). — $C_7H_{15}ON + HAuCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 102° (M., C.; M., H.). Schwer löslich in Wasser (M., C.). — Pikrat. F: 135° (M., C.).

Hydroxymethylat, Trimethyl-[β-acetyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Salz der Methylschwefelsäure. *B.* Aus 1-Dimethylamino-2-methyl-butanon-(3) und säurefreiem Dimethylsulfat in Äther (MANNICH, HOF, *Ar.* **1927**, 593). Krystalle. Liefert bei der Wasserdampfdestillation 2-Methyl-buten-(1)-on-(3).

1-Dimethylamino-2-[dimethylamino-methyl]-butanon-(3), Methyl-[β.β'-bis-dimethylamino-isopropyl]-keton, N.N.N'.N'-Tetramethyl-β-acetyl-trimethylendiamin $C_9H_{20}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot N(CH_3)_2]_2$ (E I 453). *B.* Neben 4-Dimethylamino-butanon-(2) (S. 765) bei der Einw. von Formaldehyd und Dimethylaminhydrochlorid auf Acetessigsäure (MANNICH, D.R.P. 393633; *C.* **1924** II, 1025; *Frdl.* **14**, 364; M., CURTAZ, *Ar.* **1926**, 749). — Aminartig riechendes Öl. Kp_{12}: 85—90° (M.; M., C.). — $C_9H_{20}ON_2 + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus Wasser). F: 181° (M., C.). — Pikrat. F: 136,5° (M.; M., C.).

5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_{12}O$.

1. ***Aminoderivate des Hexanons-(3)*** $C_6H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

1-Diäthylamino-hexanon-(3), [β-Diäthylamino-äthyl]-propyl-keton $C_{10}H_{21}ON = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Propylvinylketon und Diäthylamin (DELABY, *C. r.* **182**, 141). — Kp_{20}: 92—95°. — Pikrat $C_{10}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 81°.

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-pentanons-(4)* $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

2-Amino-2-methyl-pentanon-(4), Methyl-[β-amino-isobutyl]-keton, Diacetonamin $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ (H 322; E I 455). *Darst.* Man schüttelt Mesityloxyd 12 Stdn. mit 3—4 Tln. konz. Ammoniak, entfernt das überschüssige Ammoniak durch einen Luftstrom bei 30° und isoliert Diacetonamin durch Zufügen von heißer wäßriger Oxalsäure-Lösung als saures Oxalat (ORTHNER, *A.* **456**, 245). — Gibt mit etwas mehr als 1 Mol 40%iger Formaldehyd-Lösung bei 40° eine bei 54° schmelzende, stark nach Formaldehyd riechende Verbindung („Oxymethylendiacetonamin").

3. *Aminoderivate des 3-Methyl-pentanons-(2)* $C_6H_{12}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$.

3-[Dimethylamino-methyl]-pentanon-(2), 1-Dimethylamino-2-äthyl-butanon-(3), α-[Dimethylamino-methyl]-α-äthyl-aceton $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von α-Äthyl-acetessigsäure mit Formaldehyd und Dimethylaminhydrochlorid in schwach salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (MANNICH, D.R.P. 393633; *C.* **1924** II, 1025; *Frdl.* **14**, 364; M., BAUROTH, *B.* **57**, 1113). Beim Kochen von Methylpropylketon mit Dimethylaminhydrochlorid und Paraformaldehyd in Alkohol (M., HOF, *Ar.* **1927**, 595). — Aminartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 62—64° (M.; M., B.); Kp_{15}: 67—69° (M., H.). Löst sich in Wasser unter schwacher Erwärmung (M., B.). — $C_8H_{17}ON + HCl$. Hygroskopische Schuppen (aus Aceton). F: 131° (M.; M., B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., B.). — Pikrat. F: 123° (M., H.).

Oxim $C_8H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_8H_{18}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 178° (unter Braunfärbung) (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1113).

Hydroxymethylat, Trimethyl-[β-acetyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_9H_{20}ON \cdot I$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 1-Dimethylamino-2-äthyl-butanon-(3) in Alkohol (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1113). Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 146°.

3-[Dipropylamino-methyl]-pentanon-(2), 1-Dipropylamino-2-äthyl-butanon-(3), α-[Dipropylamino-methyl]-α-äthyl-aceton $C_{12}H_{25}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Kondensation von α-äthyl-acetessigsaurem Dipropylamin mit Formaldehyd in schwach salzsauer gehaltener Lösung (MANNICH, CURTAZ, *Ar.* **1926**, 742, 748). — Öl. Kp_{12}: 119—120°. — Hydrochlorid. Sirup. — $C_{12}H_{25}ON + HAuCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

Oxim $C_{12}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. — $C_{12}H_{26}ON_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 155° (MANNICH, CURTAZ, *Ar.* **1926**, 748).

6. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_7H_{14}O$.

1. *Aminoderivate des Heptanals* $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHO$.

α-Dimethylamino-önanthol-hydroxymethylat, Trimethyl-[α-formyl-n-hexyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CHO) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Bromid $C_{10}H_{22}ON \cdot Br$. *B.* Aus α-Brom-önanthol und Trimethylamin in Äther (KIRRMANN, *C. r.* **186**, 702; *A. ch.* [10] **11**, 236, 272). — F: 126° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylbromid. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Tetramethylammoniumbromid und Trimethylamin-hydrobromid.

2-Diäthylamino-heptanal-(1), α-Diäthylamino-önanthol $C_{11}H_{23}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CHO) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Brom-önanthol mit Diäthylamin in Äther (KIRRMANN, *C. r.* **186**, 701; *A. ch.* [10] **11**, 236, 273). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 106—107°; Kp_{12}: 107°; Kp_{760}: 225°. D^{22}: 0,853. n_D^{22}: 1,4352. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Silbernitrat in ammoniakalischer Sodalösung α-Oxy-önanthsäure und n-Capronsäure. — $C_{11}H_{23}ON + HCl$. F: 73°. Zerfließlich. Im Vakuum destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-hexanons-(5)* $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

4-Acetamino-2-methyl-hexanon-(5), Methyl-[α-acetamino-isoamyl]-keton, α-Acetamino-α-isobutyl-aceton $C_9H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Leucin mit Acetanhydrid und Pyridin auf dem Wasserbad (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 102). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Phenylhydrazon. F: 110—113°.

Semicarbazon $C_{10}H_{20}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol + Petroläther). Sintert bei 170°, wird wieder fest und schmilzt bei 215—218° (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 102). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform.

Guanylhydrazon $C_{10}H_{21}ON_5 = H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Wasser). F: 182—183° (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 102). Schwer löslich in kaltem Wasser.

7. Aminoderivate des 2.4.4-Trimethyl-heptanons-(3) $C_{10}H_{20}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

7-Dimethylamino-2.4.4-trimethyl-heptanon-(3) $C_{12}H_{25}ON = (CH_3)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim 1tägigen Erhitzen von 7-Chlor-2.4.4-trimethyl-heptanon-(3) mit Dimethylamin in Benzol im Autoklaven auf 200° (BILLON, *C. r.* **174**, 1711). — Kp_{23}: 120°. Nimmt an der Luft rasch Kohlendioxyd auf. — Hydrochlorid. Blättchen.

7-Diäthylamino-2.4.4-trimethyl-heptanon-(3) $C_{14}H_{29}ON = (C_2H_5)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BILLON, *C. r.* **174**, 1711). — Kp_{20}: 126—128°. Nimmt an der Luft rasch Kohlendioxyd auf. — Hydrochlorid. Blättchen.

8. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{22}O$.

1. *Aminoderivate des 3-Äthyl-nonanons-(7)* $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot CH(C_2H_5)_2$.

3-Diäthylamino-3-äthyl-nonanon-(7) $C_{15}H_{31}ON = C_2H_5\cdot CO\cdot[CH_2]_3\cdot C(C_2H_5)_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Glutarsäure-bis-diäthylamid (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **180**, 1346). — Flüssig. Kp_{17}: 161°. — Wird beim Kochen mit Acetanhydrid in N.N-Diäthyl-acetamid und ein ungesättigtes Keton gespalten. — Pikrat. F: 106—107°.

Semicarbazon $C_{16}H_{34}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_2H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot C(C_2H_5)_2\cdot N(C_2H_5)_2$. F: 90° (BLAISE, MONTAGNE, *C. r.* **180**, 1346).

2. *Aminoderivate des 2.2.4.4-Tetramethyl-heptanons-(3)* $C_{11}H_{22}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$.

7-Dimethylamino-2.2.4.4-tetramethyl-heptanon-(3) $C_{13}H_{27}ON = (CH_3)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim 1tägigen Erhitzen von 7-Chlor-2.2.4.4-tetramethyl-heptanon-(3) mit Dimethylamin in Benzol im Autoklaven auf 200° (BILLON, *C. r.* **174**, 1712). — Kp_{20}: 136—138°. — Nimmt an der Luft rasch Kohlendioxyd auf. — Hydrochlorid. Blättchen.

9. Aminoderivate des 3.3.5.5-Tetramethyl-octanons-(4) $C_{12}H_{24}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

8-Dimethylamino-3.3.5.5-tetramethyl-octanon-(4) $C_{14}H_{29}ON = (CH_3)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim 1tägigen Erhitzen von 8-Chlor-3.3.5.5-tetramethyl-octanon-(4) mit Dimethylamin in Benzol im Autoklaven auf 200° (BILLON, *C. r.* **174**, 1711). — Kp_{20}: 138—140°. — Nimmt an der Luft rasch Kohlendioxyd auf. — Hydrochlorid. Perlmutterartige Blättchen.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_5H_8O.

1. *Aminoderivate des Penten-(2)-ons-(4)* $C_5H_8O = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CH_3$.

N.N'-Bis-[4-oxo-penten-(2)-yl-(2)]-N.N'-bis-chloracetyl-äthylendiamin, N.N'-Äthylen-bis-[N-chloracetyl-acetylacetonamin] $C_{16}H_{22}O_4N_2Cl_2 = [CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_2Cl)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus „Acetylacetonäthylendiamin" (S. 691) und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Äther (BENARY, *B.* **60**, 1833). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. — Liefert beim Verreiben mit Kaliumhydroxyd und Alkohol unter Eiskühlung N.N'-Äthylen-bis-[N-glykoloyl-acetylacetonamin].

N.N'-Bis-[4-oxo-penten-(2)-yl-(2)]-N.N'-bis-glykoloyl-äthylendiamin, N.N'-Äthylen-bis-[N-glykoloyl-acetylacetonamin] $C_{16}H_{24}O_6N_2 = [CH_3\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot N(CO\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Verreiben der vorangehenden Verbindung mit Kaliumhydroxyd und Alkohol unter Eiskühlung (BENARY, *B.* **60**, 1833). — Nadeln (aus Alkohol). F: 275° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure auch in der Wärme unverändert.

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-buten-(1)-ons-(3)* $C_5H_8O = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3):CH_2$.

1-[β-Acetyl-propylidenamino]-2-methyl-buten-(1)-on-(3) bzw. **Bis-[γ-oxo-β-methyl-α-butenyl]-amin**, Imino-bis-[methylen-methyläthylketon] $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ bzw. $[CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3):CH]_2NH$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Oxymethylenbutanons (E II 1, 839) und $^1/_2$ Mol Ammoniumacetat in Äther + Eisessig (BENARY, *B.* **59**, 2200). — Prismen (aus Benzol oder Wasser). F: 162°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Essigester.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_{10}O$.

1. *Aminoderivate des Hexen-(1)-ons-(3)* $C_6H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH_2$.

[γ-Oxo-n-hexyliden]-β-butyryl-vinylamin bzw. **Bis-[β-butyryl-vinyl]-amin** $C_{12}H_{19}O_2N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ bzw. $(C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH)_2NH$. *B.* Entsteht neben 2-Propyl-5-butyryl-pyridin bei der Einw. einer konz. Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig auf das Natriumsalz des [Oxymethylen-methyl]-propyl-ketons in Äther bei Zimmertemperatur (BENARY, *B.* **60**, 914, 916). — Kp_{13}: 189—191°. Schwer löslich in verd. Salzsäure. — Liefert mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad 1-Phenyl-5-propyl-pyrazol.

2. *Aminoderivate des Hexen-(1)-ons-(5)* $C_6H_{10}O = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

4-Amino-hexen-(1)-on-(5), **α-Amino-α-allyl-aceton** $C_6H_{11}ON = CH_3\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von α-Isonitroso-α-allyl-aceton mit Zinn und konz. Salzsäure in Eisessig unterhalb 20° (SARASIN, *Helv.* **6**, 381). — $C_6H_{11}ON + HCl$. Blättchen aus Alkohol + Aceton). F: 152—153° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

3. Aminoderivate des 3-Methyl-hexen-(5)-ons-(2) $C_7H_{12}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

3-[Dimethylamino-methyl]-hexen-(5)-on-(2), **1-Dimethylamino-2-allyl-butanon-(3)**, **α-[Dimethylamino-methyl]-α-allyl-aceton** $C_9H_{17}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-allyl-acetessigsaurem Kalium, 30%iger Formaldehyd-Lösung und Dimethylamin-hydrochlorid in schwach salzsauer gehaltener Lösung (MANNICH, CURTAZ, *Ar.* **1926**, 746). — Öl von aminartigem Geruch. Kp_{14}: 75—78° (M., C.), 76—78° (M., GOLLASCH, *A.* **453**, 181). Fast unlöslich in Wasser (M., C.). — Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform unter Kühlung 1.1-Dimethyl-2-brom-methyl-4-acetyl-pyrrolidiniumbromid (M., G.). — Die Salze sind sehr hygroskopisch (M., C.). — Pikrat. F: 110° (M., C.).

Oxim $C_9H_{18}ON_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. — $C_9H_{18}ON_2 + HCl$. Prismen (aus 90%igem Isopropylalkohol). F: 154° (MANNICH, CURTAZ, *Ar.* **1926**, 746).

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

Aminoderivate des Butandials $C_4H_6O_2 = OHC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$.

Aminosuccindialdehyd-bis-diäthylacetal, **2-Amino-1.1.4.4-tetraäthoxy-butan** $C_{12}H_{27}O_4N = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge durch Hydrierung von Hydroxylamino-butendial-bis-diäthylacetal in Gegenwart von Palladium-Tierkohle in Alkohol bei ca. 117° und 10 Atm. Druck (WOHL, JASCHINOWSKI, *B.* **54**, 474). — Gelbes, dickflüssiges Öl. $Kp_{0,01}$: 107°. — Reagiert deutlich alkalisch. Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

F. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate des Pentanol-(2 oder 3)-als-(1) $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CHO$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

α (oder β)-Dimethylamino-β (oder α)-oxy-n-valeraldehyd-hydroxymethylat, Muscarin (natürliches Muscarin, Pilzmuscarin) $C_8H_{19}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CHO$ oder $CH_3\cdot CH_2\cdot CH[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH(OH)\cdot CHO$. Literatur: KÖGL,

DUISBERG, ERXLEBEN, *A.* **489** [1931], 156; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 125, 137. — Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KÖGL, DUISBERG, ERXLEBEN, *A.* **489** [1931], 171. — *V.* Wurde in sehr geringer Menge neben Cholin aus dem Fliegenpilz Amanita muscaria L. erhalten (O. SCHMIEDEBERG, R. KOPPE, Das Muscarin [Leipzig 1869]; *Vjschr. prakt. Pharmazie* **19** [1870], 276; HARNACK, *Ar. Pth.* **4** [1875], 168). Zur Frage des genuinen Vorkommens im Fliegenpilz vgl. A. TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie, 2. Aufl., 1. Bd., 3. Abt. [Leipzig 1933], S. 1896. — *Darst.* Man extrahiert frische Pilze mit Alkohol, dampft den Extrakt im Vakuum bei 40—50° zum Sirup ein, reichert das Muscarin durch Entmischung zuerst mit Alkohol, dann mit Äther, Abscheidung der Fette, Adsorption von Begleitstoffen an Kohle, Permutitfiltration, Fällung von Begleitstoffen mit Sublimat und nochmalige Permutitfiltration stark an und scheidet es mittels Reineckes Salz $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ ab (KÖGL, DUISBERG, ERXLEBEN, *A.* **489**, 161). Man extrahiert frische Pilze mit Alkohol, entfernt den Alkohol im Vakuum unterhalb 50°, scheidet Fette durch Ätherextraktion und andere Begleitstoffe durch mehrfaches Umlösen aus Alkohol ab, löst den erhaltenen Sirup in Wasser, reinigt die wäßr. Lösung erst mit kolloidalem Eisenhydroxyd, dann mit basischem Bleiacetat, entfernt aus dem Filtrat das Blei als Sulfid, konzentriert zum Sirup, zieht mit Alkohol aus und fällt aus der wäßr. Lösung des in Alkohol löslichen Materials das Muscarin durch einmalige Behandlung mit wäßriger und zweimalige Behandlung mit alkoh. Sublimatlösung und schließlich mit Phosphorwolframsäure (KING, *Soc.* **121**, 1748). Das in den beiden ersten Sublimatfällungen neben Muscarin vorhandene Cholin wird durch fraktionierte Krystallisation als d-Tartrat abgetrennt (vgl. HONDA, *Ar. Pth.* **65**, 457), aus der Mutterlauge wird das Muscarin als Goldsalz gewonnen (KING, *Soc.* **121**, 1752; vgl. a. SCELBA, *R.A.L.* [5] **31** II, 520; GUTH, *M.* **45**, 640).

Muscarin ist empfindlich gegen Sauerstoff, besonders in saurer Lösung (KÖGL, DUISBERG, ERXLEBEN, *A.* **489**, 163, 184). Liefert beim Schütteln mit Silberoxyd Trimethylamin und rechtsdrehende α.β-Dioxy-n-valeriansäure (Kö., D., E.). — Über die physiologische Wirkung des Muscarins vgl. die Literaturzusammenstellungen von H. FÜHNER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 640; E. S. FAUST, ebenda, Bd. II [Berlin 1924], S. 1704; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl., S. 137; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1168 bis 1183; vgl. a. H. H. MEYER, R. GOTTLIEB, Experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 465. Über die kleinste, das Froschherz zum Stillstand bringende Dosis Muscarinchlorid vgl. Ho., *Ar. Pth.* **65**, 463; KING, *Soc.* **121**, 1748; Kö., D., E., *A.* **489**, 165.

Salzsaures Muscarin (Muscarinchlorid). $[\alpha]_D^{20}$: +1,6° (Wasser; c = 10) (KÖGL, DUISBERG, ERXLEBEN, *A.* **489**, 184). — $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (aus 1%iger Salzsäure) (Kö., D., E.; vgl. HARNACK, *Ar. Pth.* **4** [1875], 173; KING, *Soc.* **121**, 1746). — Salz der Reineckesäure $C_8H_{18}O_2N\cdot C_4H_6N_6S_4Cr$ (bei 110° im Vakuum). Krystalle (aus Aceton) (Kö., D., E.).

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate des Hexantetrol-(3.4.5.6)-als-(1) $C_6H_{12}O_5$ = HO·CH₂·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)·CH₂·CHO.

d-Glucosamin, Chitosamin, 2-Amino-d-glucose $C_6H_{13}O_5N$ =

```
         H   H   OH  H                              H   H   OH  H
HO·CH2·C———C———C———C·CHO   bzw.   HO·CH2·C———C———C———C———CH·OH   (H 328;
         OH  OH  H   NH2                            | OH  H   NH2 |
                                                    L——————O——————┘
```

E I 458) s. Syst. Nr. 4753 E (vgl. H 31, 167).

Lyxohexosamin, Chondrosamin, 2-Amino-d-galactose $C_6H_{13}O_5N$ = HO·CH₂·[CH(OH)]₃·CH(NH₂)·CHO bzw. HO·CH₂·CH·[CH(OH)]₂·CH(NH₂)·CH·OH (E I 459) s. Syst. Nr. 4753 K (vgl. H 31, 311). (Ring: O verbindet die beiden CH)

[M. ILBERG]

G. Amino-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

Literatur über Aminosäuren. H. H. MITCHELL, T. S. HAMILTON, The biochemistry of the aminoacids [New York 1929]. — H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 267ff. — C. L. A. SCHMIDT, The chemistry of the aminoacids and proteins [Springfield und Baltimore 1938].

1. Aminoderivate der Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$.

Aminoessigsäure, Glykokoll, Glycin $C_2H_5O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 333; E I 462).

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

Über Vorkommen von Glycin im Säuglingsharn vgl. E. MÜLLER, STEUDEL, ELLINGHAUS, *Arch. Kinderheilk.* 77, 299; *C.* **1926** II, 1542. In der Kuhmilch (PICHON-VENDEUIL, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 363, 405; *C.* **1922** I, 55). Im Chymus des Rindes (ABDERHALDEN, *H.* **114**, 299). — Über die Bildung von Glycin bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen vgl. H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 305. Zur Bildung im menschlichen Organismus nach Verabreichung von Benzoesäure vgl. SHIPLE, SHERWIN, *Am. Soc.* **44**, 619. — Beim Eintropfen einer Lösung von Acetessigester und Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (SCHMIDT, *B.* **57**, 705). Bei der Reduktion von 4-Nitro-imidazol oder 4-Nitro-2-methyl-imidazol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure unterhalb 5° (FARGHER, *Soc.* **117**, 672, 674).

Zur Darstellung aus Chloressigsäure und Ammoniak vgl. ROBERTSON, *Am. Soc.* **49** 2892; Geschwindigkeit der Bildung: R.; SSAPOSHNIKOWA, Ж. **59**, 125; *C.* **1927** II, 1115. Bei der Darstellung von Glycin aus trimerem Methylenaminoacetonitril (E II **2**, 88) nach CLARKE, TAYLOR (*Org. Synth.* **4** [New York 1925], S. 31; vgl. E I **4**, 463) kann Anilin an Stelle von Pyridin genommen werden (BENEDICT, *Am. Soc.* **51**, 2277). Nach LING, NANJI, *Biochem. J.* **16**, 703) wird Methylenaminoacetonitril mit 40%iger Baryt-Lösung bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, das Barium mit Schwefelsäure entfernt und die in Lösung befindliche Methylenaminoessigsäure 4 Stdn. mit 3%iger Schwefelsäure gekocht (vgl. aber ANSLOW, KING, *Soc.* **1929**, 2463). ANSLOW, KING (*Soc.* **1929**, 2465; *Org. Synth.*, Coll. Vol. I [1932], 292) erwärmen Methylenaminoacetonitril mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure auf 45—50° und kochen das entstandene saure Sulfat des Aminoacetonitrils mit Barytwasser. — Elektrolytisches Verfahren zur Trennung von Glycin von anorganischen Säuren: AGFA, D. R. P. 348381; *C.* **1922** IV, 43; *Frdl.* **14**, 354. Die Isolierung aus dem Pikrat erfolgt vorteilhaft durch Schütteln mit einem Überschuß von Anilin (COX, KING, *J. biol. Chem.* **84**, 534). Isolierung von Glycin aus den Hydrolysenprodukten der Gelatine als Carbamat: KINGSTON, SCHRYVER, *Biochem. J.* **18**, 1071, 1074, 1077; vgl. dazu BUSTON, SCHRYVER, *Biochem. J.* **15**, 636, 641; BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **41**, 104. Abscheidung aus hydrolysierter Gelatine als Bariumsalz des Benzylidenglycins: BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 297; als Glycinesterhydrochlorid: B., Z., *H.* **172**, 287.

Physikalische Eigenschaften.

Eigenschaften der reinen Substanz. Härte: REIS, ZIMMERMANN, *Ph. Ch.* **102**, 331. Krystallisiert aus Wasser oder aus Neutralsalz-Lösungen bisweilen in einer instabilen Form, die in Berührung mit der Lösung allmählich in die stabile monokline Form übergeht (KING, PALMER, *Biochem. J.* **14**, 576). Nach BILTZ, PAETZOLD (*B.* **55**, 1070) enthält die instabile Form (Tafeln) Lösungsmitteleinschlüsse, die durch Trocknen bei 130° entfernt werden können (vgl. a. SIMMERS, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **26**, 527; *C.* **1929** II, 1260). TOMITA, SEIKI (*H.* **270** [1941], 23) nehmen dagegen an, daß die aus Wasser oder aus schwach essigsaurer wäßriger Lösung auskrystallisierenden Tafeln oder Prismen die Betainform des Glycins darstellen. Optische Eigenschaften der Krystalle: KEENAN, *J. biol. Chem.* **62**, 166, 172. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: MARCHLEWSKI, NOWOTNOWNA, *Bl.* [4] **39**, 159; *C.* **1926** I, 588; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Acad. Méd. Belg.* [5] **6** [1926], 265; *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 643; *C.* **1928** II, 622; LEY, ARENDS, *B.* **61**, 214; SHIBATA, ASAHINA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 325; *C.* **1928** I, 1194. Ist piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEEDE, *Z. Phys.* **50**, 253;

C. **1929** I, 1893). Röntgendiagramm: SIMMERS. Sublimiert unzersetzt bei 200° im Vakuum (WERNER, *Mikroch.* **1**, 36; *C.* **1924** I, 1981). Zersetzt sich beim Erhitzen bei 233° (BRAUTLECHT, EBERMAN, *Am. Soc.* **45**, 1935).

Eigenschaften von Glycin enthaltenden Gemischen. 5 cm³ gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 21° 0,982 g Glycin (PFEIFFER, ANGERN, *H.* **133**, 185). Einfluß von Natriumchlorid auf die Löslichkeit von Glycin beim isoelektrischen Punkt und bei p_H 8,78: SANO, *Bio. Z.* **171**, 278. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Calciumchlorid erhöht (SPIRO, *Schweiz. med. Wschr.* N. F. **2** [1921], 457; *C.* **1921** III, 888). Wird aus der gesättigten wäßrigen Lösung durch Kaliumacetat ausgesalzen (PF., A., *H.* **133**, 187). Über Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze vgl. ferner ANDŌ, *Bio. Z.* **173**, 429. Löslichkeit in Wasser und wäßr. Alkohol bei verschiedenem p_H bei 35°: SANO, *Bio. Z.* **171**, 282. Absolutes Methanol löst bei Zimmertemperatur weniger als 0,02 Gew.-%, bei Siedetemperatur weniger als 0,04 Gew.-% (TISCHTSCHENKO, Ж. **53**, 303). 100 g absol. Alkohol lösen bei 20—25° 0,06 g (PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755). Fast unlöslich in siedendem Alkohol (ANSLOW, KING, *Soc.* **1929**, 2466; vgl. a. TISCHTSCHENKO). Unlöslich in Campher (SSADIKOW, MICHAILOW, Ж. **56**, 112). 0,07 g lösen sich in 100 g Chinolin bei 20—25°, 0,17 g in 100 g äquimolekularem Gemisch von Alkohol und Chinolin bei 20—25° (PU., D.). — Erhöht die Löslichkeit von Calciumdicarbonat in sehr verd. Natriumdicarbonat-Lösung (MOND, NETTER, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 564; *C.* **1926** II, 1294). Lösungsvermögen für Wismutsalze: H. MÜLLER, KÜRTHY, *Bio. Z.* **147**, 388. Einfluß auf die Löslichkeit von Wismutsalzen im Harn: H. M., K. — Einfluß auf die Thixotropie von Eisen(III)-hydroxyd-Solen: FREUNDLICH, RAWITZER, *Koll. Beih.* **25**, 239; *C.* **1928** I, 888; FREUNDLICH, SÖLLNER, *Koll.-Z.* **45**, 350, *C.* **1928** II, 1535. Zeigt schwache ausflockende Wirkung auf Serumeiweiß-Sole (CIKÁNEK, HAVLÍK, KUBÁNEK, *Bio. Z.* **145**, 100). Einfluß von Glycin auf die Fällbarkeit von Eiweiß durch verschiedene Salze: BEČKA, ŠIMÁNEK, *Bio. Z.* **149**, 151. — Gefrierpunktserniedrigungen wäßr. Lösungen von Glycin bei Gegenwart von Neutralsalzen wechselnder Konzentration und von Salzen organischer Säuren: PFEIFFER, ANGERN, *H.* **135**, 21, 24; bei Gegenwart von Kaffein: BRÜHL, *Bio. Z.* **212**, 313.

Änderung des Volumens wäßr. Lösungen von Glycin bei Zusatz von Elektrolyten: WEBER, NACHMANNSOHN, *Bio. Z.* **204**, 228. Zur Dichte wäßr. Lösungen vgl. LEY, ARENDS, *B.* **61**, 218 Anm. 12. Dichte und Viscosität von Lösungen in Wasser, verd. Salzsäure und verd. Kalilauge bei 18° und 40°: HEDESTRAND, *Z. anorg. Ch.* **124**, 158; *Ark. Kem.* **8**, Nr. 5, S. 4; *C.* **1922** III, 345. Einfluß von Salzen auf die Viscosität: H., *Z. anorg. Ch.* **124**, 170. — Dialyse wäßr. Glycin-Lösungen durch Kollodiummembranen: COLLANDER, *Comment. biol. Helsingfors* **2**, Nr. 6, S. 15; *C.* **1926** II, 720; FUJITA, *Bio. Z.* **170**, 19; RISSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 401; *C.* **1926** II, 996; vgl. NORTHROP, *J. gen. Physiol.* **12**, 443; *C.* **1929** II, 1387; durch Pergament: TERADA, *Ph. Ch.* **109**, 209.

Die Adsorption von Glycin an Kohle zeigt eine große Abhängigkeit von den verwendeten Kohlesorten; vgl. ABDERHALDEN, FODOR, *Fermentf.* **2**, 77, 85, 86; *C.* **1918** II, 738; *Koll.-Z.* **27** [1920], 53; NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 496; BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1109; RIPP, *Z. Ver. Dtsch. Zuckerind.* **76** [1926], 649; TOYODA, *J. Biochem. Tokyo* 7, 214; *C.* **1927** II, 2053; WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222** [1929], 647; PHELPS, PETERS, *Pr. roy. Soc.* [A] **124**, 563; *C.* **1929** II, 2546. Adsorption aus wäßr. Lösung an wasserhaltige Kieselsäure, Tonerde und an Eisenoxyd: GRETTIE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 671; an Aluminiumhydroxyd-Sol: MOSER, *Helv.* **10**, 317; an Kollodiummembranen: RISSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **212** [1926], 401. Wirkung auf die Quellung von Casein: ISGARYSCHEW, POMERANZEWA, Ж. **58**, 166; *Koll.-Z.* **38**, 236; *C.* **1926** I, 3129; von Agar: MACDOUGAL, SPOEHR, *Bot. Gaz.* **70**, 268; *C.* **1921** III, 160. — Verdünnungswärme wäßr. Lösungen bei ca. 18°: NAUDÉ, *Ph. Ch.* **135**, 219. Wärmetönung der Salzbildung mit Salzsäure, Milchsäure und Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen: MEYERHOF, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 56, 57; **204**, 319; *C.* **1922** III, 1236; **1924** II, 1220.

Optische Eigenschaften. Brechungsindices wäßr. Lösungen: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 51; *C.* **1922** III, 557. Einfluß von ultraviolettem Licht auf die Fluorescenz in wäßr. Lösung: WELS, *Pflügers Arch. Physiol.* **219** [1928], 746. Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Glycin in wäßr. Lösung nach Zusatz von Eisen(III)-hydroxyd: ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **164**, 8. Die Absorption von Glycin in wäßr. Lösung im Ultraviolett wird durch Zusatz von Bleisilicofluorid, Bleiperchlorat, Eisen(III)-sulfat oder Chrom(III)-sulfat nach längeren Wellen verschoben (FUSEYA, MURATA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31** [1928], 79 B). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Gemische mit d-Alanin in Wasser: LEY, ARENDS, *B.* **61**, 215; ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **176**, 252; mit 2.4-Dioxo-piperazin in Wasser: A., R. Einfluß von Glycin auf die Drehung von d-Glucose-Lösungen bei verschiedenem p_H: v. EULER, JOSEPHSON, *H.* **153**, 5; von Fructose bei p_H 9,1 und 17°: v. EU., BRUNIUS, *H.* **161**, 268; von Glucose, Mannose, Galaktose, Fructose, Saccharose oder Lactose: QUAGLIARIELLO, DE LUCIA, *Boll. Soc. ital. Biol.* **2**, 28; *C.* **1927** II, 2179.

Elektrische Eigenschaften. Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen bei 18°: HEDESTRAND, *Ph. Ch.* **135**, 40; bei 20°: FÜRTH, *Ann. Phys.* [4] **70**, 70. Einfluß von Neutralsalzen auf die Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen: HE. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 30°: HUNT, BRISCOE, *J. phys. Chem.* **33**, 193. Leitfähigkeitstitration von Glycin mit Natronlauge bei 18°: HIRSCH, *Fr.* **68**, 168; WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 287. — Dissoziationskonstanten s. Tabelle 1 und 2. Über die Dissoziationskonstanten bei 35° vgl. SANO, *Bio. Z.* **171**, 280. Zur Abschätzung der Zwitterionen-Konzentration vgl. EBERT, *Ph. Ch.* **121**, 387. Einfluß von Dinatriumphosphat und von Natriumsalzen anderer anorganischer und organischer Säuren auf die 2. Dissoziationskonstante von Glycin sowie von Glycin auf die Acidität der Phosphorsäure: SIMMS, *J. phys. Chem.* **33**, 745. Elektromotorische Kraft von Ketten mit Lösungen des Natrium- und Bariumsalzes bei 25°: KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **76**, 125, 132; mit Gemischen von Glycin und Silbernitrat: PAWELKA, *Z. El. Ch.* **30**, 183; mit Gemischen

Tabelle 1. Scheinbare Dissoziationskonstanten von Glycin in wäßriger Lösung.

Temperatur	k_s	k_b	Methode
18°	$1,43 \times 10^{-10}$	$1,86 \times 10^{-12}$	aus Messungen von SÖRENSEN (*Bio. Z.* **21** [1909], 174) berechnet[1])
20°	—	$3,0 \times 10^{-12}$	potentiometrisch[2])
20°	$1,2 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-12}$	colorimetrisch[3])
25°	$1,8 \times 10^{-10}$	$2,6 \times 10^{-12}$	potentiometrisch[4])

[1]) HIRSCH, *Bio. Z.* **147**, 463, 467. — [2]) PRING, *Trans. Faraday Soc.* **19** [1923/24], 717. — [3]) KOLTHOFF, *R.* **39**, 675. — [4]) HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [*B*] **95** [1924], 464, 470.

Tabelle 2. Wahre Dissoziationskonstanten von Glycin in wäßriger Lösung.

Temperatur	$K_S = \frac{k_w}{k_b}$	$K_B = \frac{k_w}{k_s}$	$\frac{k_w}{K_B}$	Methode
0°	$10^{-2,420}$	—	$10^{-10,478}$	potentiometrisch[1])
18°	$10^{-2,347}$	—	$10^{-9,965}$	potentiometrisch[1])
19,5°	$10^{-2,54}$	—	$10^{-9,81}$	potentiometrisch[3])
25°	$10^{-2,33}$	$10^{-4,15}$	—	Umrechnung früherer Werte[2])
25°	$10^{-2,332}$	—	$10^{-9,779}$	potentiometrisch[1])
25°	$10^{-2,33}$	—	$10^{-9,64}$	potentiometrisch[4])
25°	$10^{-2,365}$		$10^{-9,715}$	potentiometrisch[5])
37°	$10^{-2,276}$	—	$10^{-9,466}$	potentiometrisch[1])

[1]) BJERRUM, UNMACK, *Math.-fys. Medd. danske Vid. Selsk.* **9** [1929], 13, 193. — [2]) BJ., *Ph. Ch.* **104**, 153. — [3]) MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 153. — [4]) LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **61**, 447, 459. — [5]) SI., *J. phys. Chem.* **32**, 1128, 1139; vgl. a. SI., *J. gen. Physiol.* **11** [1927/28], 630.

von Glycin und Bleinitrat bzw. Zinksulfat bei 25°: FUSEYA, MURATA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 79 B; *C.* **1928** II, 128. Potentiometrische Titration wäßr. Lösungen mit Salzsäure: HARRIS, *Soc.* **123**, 3296; mit Natronlauge: TAGUE, *Am. Soc.* **42**, 178; mit Salzsäure und Natronlauge: ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 294; *C.* **1921** I, 614; HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 442; *C.* **1924** I, 435; mit Salzsäure und Natronlauge in Gegenwart von Natriumchlorid und Magnesiumchlorid: SIMMS, *J. phys. Chem.* **32**, 1128, 1139; in Gegenwart von Formaldehyd: HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **104**, 417, 430; *C.* **1929** II, 860. Potentiometrische Titration wäßr. Lösungen von Glycin und Glycinhydrochlorid sowie von Glycin und seinem Natriumsalz in Gegenwart von Neutralsalzen: KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **6**, 103; *C.* **1926** II, 1621. Einfluß von Glycin auf die potentiometrisch bestimmte Chlorionenkonzentration in Chlorid-Lösungen: KATSU, *J. Bioph. Tokyo* **2**, 152; *C.* **1928** II, 736. Isoelektrischer Punkt: $p_H = 5,4$ (potentiometrisch bestimmt) bzw. 6,0 (mit Indikatoren bestimmt) (ECK., N., F., *J. gen. Physiol.* **3**, 299; *C.* **1921** I, 614); $p_H = 6,040$ (potentiometrisch bestimmt) (SIMMS, *J. phys. Chem.* **32**, 1128). Im elektrischen Feld wandert Glycin in wäßr. Lösung zur Kathode (BLÜH, *Bio. Z.* **180**, 423; *Phys. Z.* **28**, 20; *C.* **1927** I, 1934). Änderung der Acidität wäßr. Glycin-Lösungen bei Zusatz von Kaliumchlorid und Calciumchlorid: SPIRO, *Schweiz. med. Wschr.* [N. F.] **2** [1921], 458; *C.* **1921** III, 888. Acidität von Glycin-Salzsäure- und Glycin-Natronlauge-Gemischen zwischen 10° und 70°: WALBUM, *Bio. Z.* **107**, 222; zwischen 18° und 60°: KOLTHOFF, TEKELENBURG, *R.* **46**, 38, 41;

eines Glycin-Glycinhydrochlorid- und eines Glycin-Glycinnatrium-Gemisches in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 19,5°: MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 153; bei 35°: SANO, *Bio. Z.* **171**, 280.

Katalytische Wirkung. Glycin hemmt die Oxydation von alkal. Natriumsulfit-Lösung (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 411) und beschleunigt die Oxydation von Kaliumbutyrat durch Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung (WITZEMANN, *Am. Soc.* **49**, 989). Einfluß von Glycin auf das „Oxydationspotential" der Lösungen von Glucose und geringen Mengen Wasserstoffperoxyd bei 30° und p_H 10: ORT, BOLLMAN, *Am. Soc.* **49**, 806; O., *Am. Soc.* **50**, 421, von Fructose unter analogen Bedingungen: O. Wirkung von ultraviolettem Licht auf diese Potentiale: O., *J. phys. Chem.* **33**, 839. Hemmt die Oxydation von d-Glucose in alkalischen, carbonathaltigen Kupfer-Lösungen bei p_H 9,1—9,8 und einer Kochdauer von 10 Min. (LUNDIN, *Bio. Z.* **207**, 92). Zur hydrolytischen Wirkung auf Ester vgl. BOSMAN, *Trans. roy. Soc. S. Africa* **13**, 246, 251; *C.* **1927** I, 1819. Hemmende Wirkung auf die Oxydation von Seifen: O. M. SMITH, WOOD, *Ind. Eng. Chem.* **18** [1926], 692.

Chemisches Verhalten.

Verhalten beim Erhitzen. Liefert beim Erhitzen mit Kresol im Rohr oberhalb 190° 2.5-Dioxo-piperazin (Syst. Nr. 3587) (HERZOG, KRAHN, *H.* **134**, 291). Zerfällt beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 210—220° in Methylamin und Kohlendioxyd (ABDERHALDEN, GEBELEIN, *H.* **152**, 127). Beim Kochen mit Anilin wird die NH_2-Gruppe abgespalten (HUGOUNENQ, FLORENCE, COUTURE, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6** [1924], 673).

Oxydation. Glycin gibt in wäßriger oder schwefelsaurer Lösung, auch bei Zusatz von Alkalisulfat zur wäßr. Lösung oder bei Verwendung von Glycinkupfer bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und in geringen Mengen ein Gemisch von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und Ammoniak; entgegen den Angaben von KÜHLING (*B.* **38** [1905], 1638) und LILIENFELD (D. R. P. 147943; *C.* **1904** I, 133; *Frdl.* **7**, 83) wurde Äthylendiamin nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 705). Oxydationspotential von Glycin in 0,2 n-Schwefelsäure: WRIGHT, *Soc.* **1927**, 2329. Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in konz. Ammoniak bei Zusatz von Ammoniumnitrat Harnstoff (F., KUHN, *Helv.* **7**, 170). — Wird beim Einleiten von Luft in die wäßr. Lösung bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Sonnenlicht (PALIT, DHAR, *J. phys. Chem.* **32**, 1265) oder bei Zusatz von Metallhydroxyden, Na_2SO_3, Natriumdicarbonat, Alkali oder fettsauren Salzen, weniger gut bei Gegenwart von Harnstoff oder Zuckern (P., DHAR, *J. phys. Chem.* **32**, 1673) oxydiert. Liefert bei der Oxydation mit Sauerstoff in wäßr. Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung in Gegenwart von Kupferhydroxyd bei 30° Ameisensäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (TRAUBE, LANGE, *B.* **58**, 2790). Die Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Kupfersalzen wird durch Zusatz der freien Aminosäure gehemmt (ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **155**, 204). Gibt bei der Einw. von Sauerstoff bei 38° und p_H 6—11, am besten bei p_H 7,7, in Gegenwart von l-Adrenalin oder Brenzcatechin Kohlendioxyd und Ammoniak (EDLBACHER, KRAUS, *H.* **178**, 244, 248). Wird durch Luft in alkal. Lösung (p_H = 9,6) bei Gegenwart von Chlorogensäure (E I **10**, 271) oxydiert (OPARIN, *Bio. Z.* **124**, 92; **182**, 158, 166, 171; *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 542; *C.* **1925** II, 728); bei Gegenwart von Phenoloxydase und Oxydoreduktase erfolgt die Oxydation auch in schwach alkalischer Lösung (p_H = 7,6) (O., *Bio. Z.* **182**, 173).

Glycin wird nach BAUR (*Helv.* **5**, 826) und WUNDERLY (*Ph. Ch.* **112**, 177) beim Behandeln mit Wasser und Kohle (Carbo animalis Merck bzw. Knochenkohle gereinigt [Kahlbaum], mit Eisen präpariert) bei 40° bzw. 100° und Luftausschluß unter Bildung von Ammoniak und Glykolsäure hydrolysiert, nach WIELAND, BERGEL (*A.* **439**, 198, 200, 208) dagegen an aktiver Kohle sowohl unter Luftausschluß als auch bei Luftzutritt bei 39° unter Bildung von Ammoniak, Kohlendioxyd, Formaldehyd und wenig Ameisensäure oxydativ gespalten[1]. Zur Oxydation von Glycin durch Luft bei Gegenwart von aktiver Kohle oder von Mangandioxyd in Wasser bei 39,2° bzw. 40° vgl. noch MAYER, WURMSER, *Ann. Physiol. Physicoch. biol.* **2** [1926], 334; *C.* **1927** I, 1851. Geschwindigkeit der Oxydation von Glycin in wäßr. Lösung durch Luft an Blutkohle bei 20°: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 498, 501; bei 40°: GOMPEL, M., WU., *C. r.* **178**, 1026; an Tierkohle (Merck) bei verschiedenen Temperaturen und bei Zusatz verschiedener Amine: TOYODA, *J. Biochem. Tokyo* **7**, 212, 220; *C.* **1927** II, 2053; an Zuckerkohle, auch in Gegenwart von Capronsäure: WRIGHT, *Soc.* **1927**, **2327**.

Gibt beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in 2n-Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat Kohlendioxyd und Ammoniak; bei Anwendung von wenig Wasserstoffperoxyd erhält man daneben Ameisensäure; bei der Oxydation in konz. Ammoniak

[1]) Eine hydrolytische Spaltung von Aminosäuren durch Kohle wird auch nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergw. II [1. I. 1930] von WIELAND, DRISHAUS, KOSCHARA (*A.* **513** [1934], 203) bestritten; vgl. indessen BAUR, *Helv.* **18** [1935], 1147.

entstehen geringe Mengen Harnstoff (FICHTER, KUHN, *Helv.* **7**, 167). Liefert nach FEARON, MONTGOMERY (*Biochem. J.* **18**, 578) bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat bei Zimmertemperatur oder bei 45° Ammoniak und geringe Mengen Cyansäure und Harnstoff. Einfluß von Glucose auf die Oxydation von Glycin durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat: BORSOOK, WASTENEYS, *Biochem. J.* **19**, 1136. Zur Abspaltung von Kohlendioxyd bei Einw. von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Eisen(III)-sulfat bei p_H 3—4 vgl. RAY, *J. gen. Physiol.* **5**, 616; *C.* **1923** III. 951. Über die Einw. von siedender 10%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung vgl. ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **144**, 239. Geschwindigkeit der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in schwach saurer Lösung: BOTSTIBER, *Bio. Z.* **174**, 79, 80; mit einem Gemisch von 30%igem Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure (D: 1,84): KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 563; *C.* **1927** I, 1902; mit Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-ammoniumsulfat zwischen 20° und 30°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 46; mit Wasserstoffperoxyd in einem Gemisch aus Natriumcarbonat- und Natriumdicarbonat-Lösung (p_H 9,2) bei 38°: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 499, 501. Wird durch Wasserstoffperoxyd auch in Gegenwart von Chlorogensäure und Peroxydase bei p_H 7,5—9,5 oxydiert (OPARIN, *Bio. Z.* **182**, 168).

Wird von alkalischen carbonathaltigen Kupfersalz-Lösungen vom Folin-Wu-Typus bei p_H 9,1—9,8 nach längerem Kochen oxydiert, bei steigendem p_H auch bei kurzem Kochen; Verminderung des Carbonatgehalts verzögert die Oxydation; Zusatz von Borsäure wirkt nicht hemmend (LUNDIN, *Bio. Z.* **207**, 92, 112). Über Oxydation mit Chromschwefelsäure vgl. LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 4. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entsteht Cyansäure neben Ammoniak; in Gegenwart von Glucose ist die Cyansäurebildung stark erhöht (FEARON, MONTGOMERY, *Biochem. J.* **18**, 578). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung: BOTSTIBER, *Bio. Z.* **174**, 79, 80. Wird durch wäßr. Zinkpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad unter Desaminierung oxydiert (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **143**, 130). Bei der Einw. von Methylglyoxal auf Glycin in siedendem Wasser wurden Kohlendioxyd und Ammoniak erhalten, bei der Einw. von Phenylglyoxal außerdem Formaldehyd (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 208, 210).

Die Reduktion von Methylenblau in dem System Methylenblau-Glycin-Propionaldehyd (oder Acetaldehyd oder Butyraldehyd)-Phosphat (oder Arsenat) bei 70—74° oder unter biologischen Bedingungen wird durch Zusatz von Alkohol, Glycerin oder Lecithin beschleunigt, durch Chloride, Sulfate, Kaliumcyanid und teilweise auch durch Milchsäure deutlich verzögert (HAEHN, PÜLZ, *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 68; *C.* **1925** I, 1213; vgl. a. HAEHN, *Z. ang. Ch.* **39**, 1150), durch Arsenit gehemmt (BARRY, BUNBURY, KENNAWAY, *Biochem. J.* **22**, 1109). Reduktion von Methylenblau in dem System Methylenblau-Glycin-Glucose-Phosphat: BORSOOK, WASTENEYS, *Biochem. J.* **19**, 1132; in dem System Methylenblau-Glycin-Glucose (oder Natriumzymophosphat oder Hexosemonophosphorsäureester [= Robisonester])-Natronlauge: v. EULER, ERIKSSON, BRUNIUS, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 165; *C.* **1928** II, 1428; s. a. v. EU., BRUNIUS, *A.* **467**, 214; v. EU., BR., JOSEPHSON, *H.* **155**, 269; in dem System Methylenblau-Glycin-Fructose-Natronlauge: v. EU., JOHANSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 263; *C.* **1929** I, 228. In Gegenwart von Glycin wird Methylenblau durch Phenole reduziert (MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 1024).

Einwirkung von Halogenen und weiteren anorganischen Stoffen. Einw. von Chlor oder unterchloriger Säure: TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 387; von Natriumhypochlorit-Lösung: ENGFELDT, *H.* **121**, 31, 34; WRIGHT, *Biochem. J.* **20**, 526, 527; auch in Gegenwart von Cystin: W., *Biochem. J.* **20**, 530. Gibt beim Behandeln mit p-Toluolsulfonsäure-chloramid in Wasser bei Zimmertemperatur oder bei 37°, auch bei Zusatz von Natriumcarbonat, Formaldehyd (DAKIN, Mitarb., *Pr. roy. Soc.* [B] **89**, 240; *C.* **1916** II, 1048; ENGFELDT, *H.* **126**, 11). Nimmt in einer bromdampfhaltigen Atmosphäre wechselnde Mengen Brom auf (BILTZ, PAETZOLD, *B.* **55**, 1071; BRAUTLECHT, EBERMAN, *Am. Soc.* **45**, 1937). Liefert beim Behandeln mit alkal. Bromlauge bei 0° und folgenden Erhitzen in Gegenwart von Ammoniumsulfat Cyansäure, isoliert als Harnstoff (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* **456**, 16). Geschwindigkeit der Einw. von Bromlauge auf Glykokoll in Wasser bei 0°: GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *B.* **58**, 1352.

Über die hydrolytische Spaltung von Glycin durch Wasser und Kohle s. bei Oxydation, S. 774. — Zur Bildung von Glycinhydrochlorid beim Überleiten von trocknem oder feuchtem Chlorwasserstoff vgl. BRAUTLECHT, EBERMAN, *Am. Soc.* **45**, 1936. Beim Verdunsten einer Lösung von Glycin in Salzsäure erhält man das Hydrochlorid $2C_2H_5O_2N + HCl$ (s. S. 779), bei Anwendung eines Gemisches von Glycin und Alanin in Salzsäure das gemischte Hydrochlorid $C_2H_5O_2N + C_3H_7O_2N + HCl$ (s. bei Alanin, S. 811) (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **135**, 30). Verhalten beim Eindampfen mit konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit 1%iger Salzsäure und Luft im Autoklaven auf 180°: ZELINSKI, SSADIKOW, *Bio. Z.* **141**, 98; SS., *Bio. Z.* **143**, 498. Salzbildung mit schwefliger Säure: BRAUTLECHT, EBERMAN, *Am. Soc.* **45**, 1937. Einw. von Schwefelsäure und Ameisensäure: Z., SS., *Bio. Z.* **141**, 98; vgl. dagegen

ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **136**, 219. Geschwindigkeit der Reaktion mit salpetriger Säure bei 16—20°: HYND, MACFARLANE, *Biochem. J.* **20**, 1265; BILTZ, ROBL, *B.* **53**, 1961; bei 25°: TAYLOR, *Soc.* **1928**, 1899; bei 45°: SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **82**, 589.

Spaltet nach ABDERHALDEN, SCHWAB (*H.* **136**, 221) beim Erwärmen mit Natronlauge kein Ammoniak ab (vgl. dagegen ZELINSKI, SSADIKOW, *Bio. Z.* **141**, 101). Fällung mit Silbernitrat und Barytwasser: KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **110**, 244. Einw. von Aluminiumhydroxyd und Aluminiumamalgam in Wasser: FODOR, FRANKEL, *H.* **159**, 148. Verhalten gegen Blei- und Quecksilbersalze: LUDWIG, *Bio. Z.* **210**, 371. Reaktion mit Thionylchlorid: MCMASTER, AHMANN, *Am. Soc.* **50**, 146.

Einwirkung von organischen Verbindungen. Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Glycerin-α-chlorhydrin Glycerin-α-aminoacetat (WEIZMANN, HASKELBERG, *C. r.* **189**, 105; *Bl.* [4] **51** [1932], 67). Gleichgewicht mit Formaldehyd in Wasser: SVEHLA, *B.* **56**, 332, 335. Glycinkupfer liefert bei 15-stdg. Einw. von 30%igem Formaldehyd bei 50—52° das Kupfersalz des Triformalglycins $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CH_2}{O\cdot CH_2}>N\cdot CH_2\cdot CO_2H$(?) (Syst. Nr. 4397) (BERGMANN, ENSSLIN, *H.* **145**, 194). Läßt sich mit Diazomethan in Äther in Gegenwart von wenig Wasser unter Bildung von Betain methylieren (BILTZ, PAETZOLD, *B.* **55**, 1069). Glycin liefert beim Schütteln mit Barytwasser und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur das Bariumsalz des N-Benzyliden-glycins; reagiert analog mit Salicylaldehyd oder Furfurol (BE., E., ZERVAS, *B.* **58**, 1037). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad und nachfolgenden Behandeln mit verd. Natronlauge entsteht α-Acetamino-zimtsäure (Syst. Nr. 1290) neben N-Benzyliden-glycin (DAKIN, *J. biol. Chem.* **82**, 442). Bei der Einw. von Benzochinon-(1.2) auf Glycin bei p_H 6,4, auch nach vorheriger Behandlung des Glycins mit neutralem Formaldehyd, nicht aber mit salpetriger Säure, bildet sich ein roter Farbstoff (PLATT, WORMALL, *Biochem. J.* **21**, 27). Desaminierung durch Einw. von Benzochinon-(1.2) in Gegenwart von Luft: HAPPOLD, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 99; von 4-Methyl-benzochinon-(1.2): PUGH, R., *Biochem. J.* **21**, 1380. Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzochinon-(1.4) und 2-Methyl-benzochinon-(1.4) in Wasser: COOPER, NICHOLAS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 60; *C.* **1927** I, 2203; C., HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320; in Gegenwart von 25%igem Alkohol: C., H. Die Reaktion zwischen Benzochinon-(1.4) und Glycin wird durch Ringersche Lösung beschleunigt (C., H., *Biochem. J.* **23**, 4).

Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin teilweise in Acetaminoaceton (S. 763) über (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 103). Zur Reaktion mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid vgl. BRAUTLECHT, EBERMAN, *Am. Soc.* **45**, 1938. Liefert beim Erhitzen mit 2-Nitro-benzoylchlorid auf 135° eine unscharf zwischen 175° und 190° schmelzende, in Soda lösliche Verbindung (v. AUWERS, CAUER, *B.* **61**, 2406). Über das Gleichgewicht mit Carbamat bei 18° vgl. FAURHOLT, *J. Chim. phys.* **22**, 16. Beim Erhitzen von Glycin und dl-Leucin in Glycerin auf 190° entstehen 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin, 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin und geringe Mengen 2.5-Dioxo-piperazin (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **149**, 300). Gibt beim Behandeln mit Anhydropyridinschwefelsäure (Syst. Nr. 3051) in Kaliumcarbonat-Lösung unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch Glycin-N-sulfonsäure (BAUMGARTEN, *H.* **171**, 65). Liefert mit 1.4-Diacetyl-2.5-dioxo-piperazin in kalter Natronlauge 2.5-Dioxo-piperazin (Syst. Nr. 3587) und Acetylglycin (BERGMANN, DU VIGNEAUD, ZERVAS, *B.* **62**, 1911). Beim Schütteln einer Lösung von Glycin in 1n-Natronlauge mit l-α-Benzamino-β-[1-acetyl-imidazyl-(4)]-propionsäure-methylester bzw. l-α-Benzamino-β-[1-hippuryl-imidazyl-(4)]-propionsäure-methylester in Chloroform bei Zimmertemperatur entstehen Acetylglycin bzw. Benzoylglycylglycin und N^{α}-Benzoyl-l-histidin-methylester; bei der Reaktion mit 1-Benzoyl-theobromin erhält man analog Hippursäure und Theobromin (BE., Z., *H.* **175**, 149). Bei der Einw. von Glycin auf [N-Phenyl-glycin-N-carbonsäure]-anhydrid $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N\cdot CO}{H_2C\cdot CO}\!\!>O$ (Syst. Nr. 4298) in wäßr. Lösung erhält man N-Phenylglycyl-glycin (Syst. Nr. 1646) (WESSELY, *H.* **146**, 80). Einw. auf Methylenblau s. S. 775, 777. Einw. von Glycin auf Glucose in wäßr. Lösung: RIPP, *Z. Ver. dtsch. Zuckerind.* **76**, 649; *C.* **1926** II, 2698; AMBLER, *Ind. Eng. Chem.* **21**, 49; *C.* **1929** II, 414; in wäßr. Ammoniumcarbonat-Lösung oder in Natronlauge unter aseptischen Bedingungen bei 55°: KOSTYTSCHEW, BRILLIANT, *H.* **127**, 228, 229; bei verschiedenem p_H und Zimmertemperatur: v. EULER, JOSEPHSON, *H.* **153**, 5; v. EU., BRUNIUS, J., *H.* **155**, 260, 266; v. EU., BR., *B.* **59**, 1584. Einw. auf Fructose in wäßr. Lösung bei erhöhter Temperatur: RIPP; bei p_H 9,1 und 17°: v. EU., BR., *H.* **161**, 268; auf verschiedene Zucker: GRÜNHUT, WEBER, *Bio. Z.* **121**, 111. Über die Reduktionswirkung von Zucker und Glycin enthaltenden Lösungen auf Methylenblau s. bei Oxydation, S. 775.

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Literatur: H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 309.

Oxydation in Gegenwart von Enzymen s. a. S. 774. Glycin wird entgegen früheren Angaben (vgl. E I 464) durch Tyrosinase aus Kartoffeln oder aus Lactarius vellereus allein nicht zersetzt, sondern erst bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phenol, p-Kresol oder Brenzcatechin (HAPPOLD, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 93, 95, 98; ROBINSON, MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 252, 254). Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation von Glycin durch Lactarius-Tyrosinase in Gegenwart von p-Kresol, Brenzcatechin und Resorcin: R., McC., *Biochem. J.* **19**, 252, 253. Über die Bildung eines roten Farbstoffs bei der Einw. von Brenzcatechin + Kartoffeloxydase bei p_H 6,4 vgl. PLATT, WORMALL, *Biochem. J.* **21**, 27. Zersetzung durch Enzyme von Aspergillus flavus: THAKUR, NORRIS, *J. indian Inst. Sci.* [A] **11**, 153; *C.* **1929** I, 1014. Glycin beschleunigt die Hydrolyse von Äthylbutyrat und Olivenöl durch Pankreaslipase in alkalischer oder neutraler Lösung (DAWSON, *Biochem. J.* **21**, 400, 401) sowie die Hydrolyse von Mono- oder Tributyrin durch Serumlipase (GÓZONY, GSELL, HOFFENREICH, *Bio. Z.* **204**, 132). Beschleunigende Wirkung auf die Spaltung von Harnstoff durch Urease aus Sojabohnen: ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* **45**, 2680; R., *Am. Soc.* **46**, 1643. Hemmt die Spaltung von dl-Leucyl-glycin durch Grünmalz-Extrakt (v. EULER, S. MYRBÄCK, K. MYRBÄCK, *B.* **62**, 2199). Glycin steigert, auch im Gemisch mit anderen Aminosäuren, die Aktivität von Pankreasamylase und anderen stärkespaltenden Enzymen (SHERMAN, WALKER, *Am. Soc.* **43**, 2463; SH., CALDWELL, *Am. Soc.* **43**, 2472; **44**, 2927; SH., C., NAYLOR, *Am. Soc.* **47**, 1704; ROCKWOOD, *Am. Soc.* **46**, 1644), unterbindet die hemmende Wirkung von Quecksilberchlorid auf Pankreasamylase (SH., C., *Am. Soc.* **44**, 2923) und verzögert die durch Temperaturerhöhung hervorgerufene Zersetzung von Pankreasamylase (SH., WA., *Am. Soc.* **45**, 1962). Die Reduktion von Methylenblau durch Phenole in Gegenwart von Glycin wird durch Tyrosinase stark beschleunigt (MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 255, 1026).

Glycin wird durch die strikten Aerobier Bac. alkaligenes, Bac. subtilis, Bac. phlei und Bact. megatherium, die fakultativen Anaerobier Bac. pyocyaneus, Bac. prodigiosus, Bac. proteus und Bac. fluorescens sowie die strikten Anaerobier Bac. sporogenes, Bac. histolyticus und Bac. tertius vollständig desaminiert; die bakterielle Desaminierung unterbleibt in Gegenwart von Hemmungsstoffen wie Propylalkohol, Natriumnitrit und Toluol (COOK, WOOLF, *Biochem. J.* **22**, 480). Wird von Bac. pyocyaneus in einem Glucose enthaltenden Mineralnährboden unter Ammoniakabspaltung zersetzt (SUPNIEWSKI, *Bio. Z.* **154**, 100; *C. r. Soc. Biol.* **89**, 1379; *C.* **1924** I, 1679) und dient als Nährstoff für Bac. pyocyaneus auf Agar-Böden (GORIS, LIOT, *C. r.* **174**, 577). Einfluß auf den Sauerstoffverbrauch von B. coli in Gegenwart und Abwesenheit von Glucose: NICOLAI, *Bio. Z.* **179**, 101. Glycin zeigt nur geringe hemmende Wirkung auf die Reduktion von Methylenblau durch Milchsäure bei p_H 7,4 in Gegenwart von intakten ruhenden oder mit Toluol behandelten Colibakterien (QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **22**, 692). Reduktion von Methylenblau durch Glycin in Gegenwart ruhender Bac. prodigiosus oder Bac. faecalis alkaligenes: QU., WOO., *Biochem. J.* **19**, 653. Glycin kann bei Gegenwart von Milchsäure als Stickstoffquelle für Paratyphus B-Bacillen dienen (BRAUN, CAHN-BRONNER, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **86**, 12; *C.* **1921** I, 914). Verwertung durch Sterigmatocystis nigra: TERROINE, Mitarb., *C. r.* **178**, 1490; *Bl. Soc. Chim. biol.* **7** [1925], 364, 373; durch Streptothrix und Sarcina aurantiaca: RAEDER, *Biochem. J* **21**, 905. Abbau durch Mikrosiphoneen des Bodens: GUITTONNEAU, *C. r.* **179**, 513.

Der Stickstoff des Glycins wird von unter Luftabschluß gärender Hefe assimiliert (v. EULER, FINK, *H.* **157**, 232, 255). Verhalten gegen Hefe in Gegenwart von Sauerstoff: LIEBEN, *Bio. Z.* **132**, 185. Glycin steigert die Atmung von Algen (GENEVOIS, *Bio. Z.* **186**, 466).

Wird durch Desaminase der menschlichen Placenta nur wenig angegriffen (MAEDA, *Bio. Z.* **143**, 356). Glycin bildet mit Natriumbenzoat in der überlebenden Niere des Menschen, Hundes, Schweins oder Schafes Hippursäure (SNAPPER, GRÜNBAUM, NEUBERG, *Nederl. Tijdsch. Geneesk.* [A] **67**, 427; *C.* **1923** I, 1638). Enzymatische Zersetzung durch Hundenierenbrei: ARTOM, *Ber. Physiol.* **37**, 630; *C.* **1927** I, 1852. Über die Abspaltung von Ammoniak in der überlebenden Leber und Lunge des Hundes vgl. BORNSTEIN, ROESE, *Bio. Z.* **212**, 129; im Organismus des Hundes: B., *Bio. Z.* **212**, 139; **214**, 377. Verwertung von Glycin durch den Organismus bei intravenöser oder oraler Zufuhr, bestimmt durch den Ammoniak- oder Aminostickstoff-Gehalt im Harn des Menschen: BLUM, *Beitr. Physiol.* **1**, 414; *C.* **1920** III, 392; SEUFFERT, VOIGT, *Beitr. Physiol.* **2**, 260; *C.* **1925** I, 981; im Blut des normalen und diabetischen Menschen: WIECHMANN, DOMINICK, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **151**, 352; *C.* **1926** II, 1436; im Harn und Kot des Hundes: KRZYWANEK, *Bio. Z.* **134**, 518; im Harn des Schweines und Pferdes: BLUM; des Schweines: BUCKENAUER, *Bio. Z.* **174**, 190; der Ziege: UNGERER, *Bio. Z.* **147**, 279; WILLIGER, *Bio. Z.* **180**, 158; im Blut des Kaninchens und Hundes: SETH, LUCK, *Biochem. J.* **19**, 367; in Blut, Muskel und Leber bei Ratten: LUCK, *J. biol. Chem.* **77**, 16, 19. Geschwindigkeit der Resorption von freiem Glycin oder seinem Natriumsalz nach Eingabe in den Magen von Ratten: WILSON, LEWIS, *J. biol. Chem.* **84**, 516, 519; nach Einführung per os oder durch eine Darmfistel beim Hund: ABDERHALDEN, LONDON, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 736; *C.* **1926** II, 2454. Einfluß des Hydrochlorids auf die Pankreassekretion bei Hunden:

ARAI, *Bio. Z.* **121**, 176. Änderung des Blutzuckergehalts nach Glycin-Injektion beim Kaninchen: POLLAK, *Bio. Z.* **127**, 124; beim Kaninchen und Hund: PAASCH, *Bio. Z.* **197**, 460. Glycin steigert bei gleichzeitiger Verabreichung von Natriumbenzoat die Ausscheidung von Hippursäure beim Kaninchen (GRIFFITH, LEWIS, *J. biol. Chem.* **57**, 10). Einfluß auf Acetylierungsvorgänge im Organismus: HARROW, POWER, SHERWIN, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **24**, 423; *C.* **1927** II, 2207. Hemmt die Spaltung von Glycyl-glycin und Alanyl-glycin durch Glycerinextrakt aus Schweinedarm (v. EULER, KERTÉSZ, *B.* **61**, 1528).

Zusammenfassende Angaben über das physiologische Verhalten von Glycin s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1259; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 309. Süßungsgrad wäßr. Lösungen: HEIDUSCHKA, KOMM, *Z. ang. Ch.* **38**, 292, 942.

Literatur über die Wirkung von Glycin auf den Energiehaushalt im tierischen und menschlichen Organismus (spezifisch-dynamische Wirkung) in Abhängigkeit von der Art der Glycinzufuhr und dem Ernährungszustand: H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 310—313. — E. GRAFE in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen, 2. Aufl., Ergw. Bd. II [Jena 1934], S. 899, 928. — H. H. MITCHELL, T. S. HAMILTON, The biochemistry of the aminoacids [New York 1929], S. 438ff. — G. SCHAEFFER, E. LE BRETON, L'action dynamique spécifique des protides, théories anciennes-théorie nouvelle, Tl. 1 und Tl. 2 [Paris 1938]; erschienen in Actualités scientifiques et industrielles. — Über spezifisch-dynamische Wirkung vgl. ferner KRZYWANEK, *Bio. Z.* **134**, 510; NORD, DEUEL, *J. biol. Chem.* **80**, 115; CHAMBERS, LUSK, *J. biol. Chem.* **85**, 612; OEHME, *Bio. Z.* **302** [1939], 12.

Analytisches.

Farbreaktionen. Zur Farbreaktion mit Ninhydrin vgl. noch RIFFART, *Bio. Z.* **131**, 85; SSADIKOW, ZELINSKY, *Bio. Z.* **141**, 106. Beim Schütteln mit einer Hydrochinon-Lösung entsteht erst eine rote, dann eine braunrote Färbung (MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 1026). Zur Reaktion mit o-Chinon s. S. 776. Glycin gibt mit 1.2-naphthochinon-4-sulfonsaurem Natrium eine rote Färbung (FOLIN, WU, *J. biol. Chem.* **51**, 379).

Prüfung von Glycin auf Reinheit: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 631.

Nachweis. Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 357. Nachweis durch Mikrosublimation im Vakuum bei 200° und nachfolgende Charakterisierung: WERNER, *Mikroch.* **1**, 36; *C.* **1924** I, 1982. Nachweis in Eiweißstoffen durch Methylierung der Hydrolysate mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge: ENGELAND, *H.* **120**, 134.

Quantitative Bestimmung. Colorimetrische Bestimmung von Glycin nach der Methode von FOLIN, WU (*J. biol. Chem.* **51**, 380): ROSENTHAL, LAUTERBACH, *Ar. Pth.* **101** [1924], 4. Bestimmung als Phenylureidoessigsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$: WUNDERLY, *Ph. Ch.* **112**, 181. Zur Bestimmung nach VAN SLYKE (s. E I 465) vgl. D. D. VAN SLYKE, Die gasvolumetrische Bestimmung von primärem aliphatischem Aminostickstoff usw. in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 263; W. GRASSMANN, P. STADLER, Gasometrische Bestimmung der Aminosäuren in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. I [Leipzig 1941], S. 1106; GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665; KUPELWIESER, SINGER, *Bio. Z.* **178**, 324. Gasvolumetrische Bestimmung von Glycin durch Messung des bei der Reaktion mit Formaldehyd und Kaliumdicarbonat frei werdenden Kohlendioxyds: ASCHMARIN, *Arch. biol. Nauk* **23**, 348; *C.* **1926** I, 3418.

Glycin ist in 97%igem Alkohol mit Phenolphthalein (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2988; R. WILLSTÄTTER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 289), in 90%igem Alkohol mit Thymolphthalein (WALDSCHMIDT-LEITZ, *H.* **132**, 195) als Indikator alkalimetrisch scharf titrierbar. In 85%igem Alkohol erhält man bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator ungenaue Werte; wird aber vor Erreichung des Endpunktes Formaldehyd hinzugefügt, so ist ebenfalls eine scharfe Titration möglich (FOREMAN, *Biochem. J.* **14**, 455, 459, 466). Zur Titration mit Thymolphthalein als Indikator vgl. noch HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 505, 513; *C.* **1924** I, 1421; zur Titration mit Alizaringelb R vgl. MICHAELIS, MIZUTANI, *Ph. Ch.* **116**, 155. Mikrotitration von Glycin in verd. Alkohol mit alkoh. Kalilauge in Gegenwart von Thymolphthalein: GRASSMANN, HEYDE, *H.* **183**, 33, 36. Zur Titration mit Lauge in alkoh. Lösung vgl. ferner W. GRASSMANN, P. STADLER, Bestimmung der Carboxyl- und Aminogruppen der Aminosäuren und Peptide durch Titration in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. I [Leipzig 1941], S. 1097. — Zur Bestimmung des Glycins durch Titration mit Alkali nach Bindung seiner Aminogruppe an Formaldehyd (Formoltitration) vgl. noch HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **104**, 412; *C.* **1929** II, 860; H. JESSEN-HANSEN in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 245;

W. GRASSMANN, P. STADLER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Methoden, Bd. I, S. 1101. — Titrimetrische Bestimmung mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure in wäßr. Aceton bei Gegenwart von Naphthylrot als Indikator: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 10; *H.* **173**, 49; SØRENSEN, KATSCHIONI-WALTHER, L.-L., *H.* **174**, 254; bei Gegenwart von 2.4.2'.4.'2''-Pentamethoxy-triphenylcarbinol: S., K.-W., L.-L., *H.* **174**, 277.

Bestimmung durch Leitfähigkeitstitration s. S. 773; Bestimmung durch potentiometrische Titration s. S. 773.

Die Überführung des Hydrochlorids des Glycinäthylesters mit Phenylmagnesiumbromid in Diphenylacetaldehyd oder mit Benzylmagnesiumbromid in Aminomethyl-dibenzyl-carbinol kann vielleicht zur Bestimmung endständiger Glycingruppen in Peptiden dienen (BETTZIECHE, *H.* **161**, 187).

Anwendung von Glycin als Standardsubstanz bei der colorimetrischen Bestimmung von Aminostickstoff mit 1.2-naphthochinon-4-sulfonsaurem Natrium (s. o.) im Blut: FOLIN WU, *J. biol. Chem.* **51**, 380; im Gallenextrakt: ROSENTHAL, LAUTERBACH, *Ar. Pth.* **101**, 12; *C.* **1924** I, 2292.

Salze des Glycins.

$2C_2H_5O_2N + HCl$. Prismen (aus Wasser); F: 189° (korr.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 673). Tafeln (aus Wasser); F: 178° (unkorr.) (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **135**, 30). Beim Fällen der alkoh. Lösung mit Äther entsteht das nachfolgende Salz. — $C_2H_5O_2N + HCl$. Etwas hygroskopische Prismen (aus Salzsäure). F: 182° (korr.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 673). Zur Änderung des Volumens der Lösungen des Hydrochlorids in verd. Salzsäure bei Zusatz von Elektrolyten vgl. WEBER, NACHMANNSOHN, *Bio. Z.* **204**, 232. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in verd. Salzsäure: LEY, ARENDS, *B.* **61**, 221; ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **164**, 3.

$C_2H_5O_2N + LiI + H_2O$. Luftbeständige Nadeln. Gibt bei 120° das Krystallwasser ab (PFEIFFER, *H.* **133**, 32). — $NaC_2H_4O_2N$. *B.* Aus Glycin und Natrium in Alkohol (WEIZMANN, HASKELBERG, *Bl.* [4] **51** [1932], 66; vgl. a. W., H., *C. r.* **189**, 105). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in verd. Natronlauge: LEY, ARENDS, *B.* **61**, 221; ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **164**, 3. Zur Änderung des Volumens der Lösung in verd. Natronlauge bei Zusatz von Elektrolyten vgl. WEBER, NACHMANNSOHN, *Bio. Z.* **204**, 232. — $2C_2H_5O_2N + NaBr + H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (KING, PALMER, *Biochem. J.* **14**, 581). — $C_2H_5O_2N + NaBr + 1{,}5H_2O$. Blättchen. Erweicht bei 108—110° und zersetzt sich bei 145—147° ohne zu schmelzen (PF., *H.* **133**, 32). Gibt beim Trocknen bei 100—105° 1 Mol H_2O ab. — $2C_2H_5O_2N + NaI + H_2O$. Luftbeständige Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (PF., *H.* **133**, 34; KING, PALMER, *Biochem. J.* **14**, 581). — Verbindung mit Dinatriumphosphat. Krystalle. Leicht löslich in Wasser; p_H der 0,1 n-wäßr. Lösung: 8,0—8,2 (BOEHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 420910; *C.* **1926** I, 2384; *Frdl.* **15**, 1674). — Verbindung mit Trinatriumphosphat. Leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion (B. & S.). — $4C_2H_5O_2N + KI + I_2$. Rotbraune bis dunkelrote Nadeln. Luftbeständig (PF., *H.* **133**, 34). — Verbindung mit Dikaliumphosphat. Leicht löslich in Wasser (B. & S.).

$Cu(C_2H_4O_2N)_2 + H_2O$. Absorptionsspektrum einer wäßr. Lösung: LEY, *Z. anorg. Ch.* **164**, 391, 394. Spezifische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 96; LEY, *Z. anorg. Ch.* **164**, 387. Elektromotorische Kraft von Ketten mit Glycinkupfer: LEY, *Z. anorg. Ch.* **164**, 404. Magnetische Susceptibilität: RÂY, BHAR, *J. indian chem. Soc.* **5** [1928], 500. — Verbindung mit Äthylendiamin $Cu(C_2H_4O_2N)_2 + 2C_2H_8N_2 + 2H_2O$. Blauviolette Blättchen. Leicht löslich in Wasser (LEY, *Z. anorg. Ch.* **164**, 404). — $AgC_2H_4O_2N$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LEY, *Z. anorg. Ch.* **164**, 387. — $AgC_2H_4O_2N + 4C_2H_5O_2N$. *B.* Beim Erwärmen von 25 Tln. frisch gefälltem Silberoxyd mit 75 Tln. Glycin in 120 Tln. Wasser unter nachfolgendem raschem Abkühlen (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 339036; *C.* **1921** IV, 654; *Frdl.* **13**, 1001). Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion; die Lösung trübt sich nach Zusatz von Soda oder Natronlauge erst nach längerem Stehen. — $2NaC_2H_4O_2N + AgNO_3$. Über ein Komplexsalz dieser Zusammensetzung vgl. PAWELKA, *Z. El. Ch.* **30**, 183. — Verbindung von Glycin mit Harnstoff-Silber. Hellgelbes Pulver. 3 Tle. lösen sich in 100 Tln. Wasser mit alkal. Reaktion (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 339036; *C.* **1921** IV, 654; *Frdl.* **13**, 1001). — Glycin-Silbersulfat und Glycin-Silberacetat: H.-LA R. & Co.

$2C_2H_5O_2N + MgBr_2 + 2H_2O$. Krystalle. Gibt bei 100—110° kein Wasser ab (PFEIFFER, *H.* **133**, 41). — $2C_2H_5O_2N + MgI_2 + 2H_2O$. Krystalle. Färbt sich allmählich rosa (PF., *H.* **133**, 42). — $2C_2H_5O_2N + CaCl_2 + 4H_2O$ (PF., *H.* **133**, 35). — $3C_2H_5O_2N + CaBr_2$. Luftbeständige Blättchen. Verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen (PF., *H.* **133**, 37). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_2H_5O_2N + CaBr_2 + 4H_2O$. Schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinspatel; beim Erhitzen auf 115—120° wird der größte Teil des Wassers und etwas Bromwasserstoff abgespalten (PF., *H.* **133**, 36). — $4C_2H_5O_2N + CaI_2$. Luftbeständige Nadeln. Leicht löslich in Wasser (PF., *H.* **133**, 39). — $2C_2H_5O_2N + CaI_2 + H_2O$

(PF., *H.* **133**, 38). — $2C_2H_5O_2N + CaI_2 + 2H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich von 275° an unter Braunfärbung ohne zu schmelzen (SPITZ, D. R. P. 318343; *C.* **1920** II, 601; *Frdl.* **13**, 766). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in 50%igem Alkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $2C_2H_5O_2N + CaI_2 + 3H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (KING, PALMER, *Biochem. J.* **14**, 578). Prismen (PFEIFFER, *H.* **133**, 38). Gibt beim Erhitzen auf 160° nur $2H_2O$ ab (PF.). — $4C_2H_5O_2N + SrI_2$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 240° (PF., *H.* **133**, 40). — $4C_2H_5O_2N + BaI_2$. Nadeln (PF., *H.* **133**, 41). — $3C_2H_5O_2N + ZnCl_2$. Krystalle. Färbt sich bei 225° gelblichbraun, zersetzt sich bei 235° (DUBSKÝ, RABAS, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 536; *C.* **1929** II, 3018; vgl. a. D., *Z. med. Ch.* **5**, 42; *C.* **1927** II, 914). — $2C_2H_5O_2N + ZnCl_2 + 2H_2O$. Etwas hygroskopische Krystalle. F: 81—90° (PF., *H.* **133**, 42). Gibt bei weiterem Erhitzen das Krystallwasser ab. — $2C_2H_5O_2N + ZnBr_2 + 2H_2O$. Nadeln. F: 65—75° (PF., *H.* **133**, 43). Verliert das Wasser beim Erhitzen. — $4C_2H_5O_2N + ZnI_2 + 2H_2O$. Tafelförmige luftbeständige Krystalle. F: 65—70° (PF., *H.* **133**, 43).

$3C_2H_5O_2N + LaCl_3 + 3H_2O$. Zur Bildung nach PFEIFFER, MODELSKI (*H.* **85**, 25) vgl. PF., *H.* **133**, 43. — $Cr(C_2H_4O_2N)_3 + 1{,}5H_2O$. Zur Konstitution vgl. SARKAR, *Bl.* [4] **39**, 1386; vgl. a. FLORENCE, COUTURE, *Bl.* [4] **39**, 644. Sehr beständige rote Krystalle. Zersetzt sich erst oberhalb 300° (S.). Wird von siedenden Mineralsäuren zersetzt (S.). — $Cr(C_2H_4O_2N)_2 \cdot OH + 0{,}5H_2O$. Zur Konstitution vgl. SARKAR, *Bl.* [4] **39**, 1388; s. a. FLORENCE, COUTURE, *Bl.* [4] **39**, 644. — Über die Zusammensetzung eines hygroskopischen roten Chromkomplexsalzes s. bei REIHLEN, ILLIG, WITTIG, *B.* **58**, 17; R. ILLIG, Dissert. [Greifswald 1923], S. 19, 52. — $[Cr(C_2H_4O_2N)_2(H_2O)Cl] + 2H_2O + 2C_2H_5O_2N$ oder $[Cr(C_2H_4O_2N)_2(H_2O)_2]Cl + H_2O + 2C_2H_5O_2N$. Zur Konstitution vgl. SARKAR, *Bl.* [4] **39**, 1389; s. a. FL., C., *Bl.* [4] **39**, 644. *B.* Durch Umsetzung von Glycin mit Chrom(II)-chlorid und nachfolgende Luftoxydation (FL., C.).

Glycin-diäthylendiamin-kobalt(III)-salze $[Coen_2(C_2H_4O_2N)]Ac_2$. — Inaktives Chlorid. $[Coen_2(C_2H_4O_2N)]Cl_2 + H_2O$. *B.* Aus trans-Dichlor-diäthylen-kobalt(III)-chlorid beim Erwärmen mit Glycin in Sodalösung (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 266). Ziegelrote Krystalle (aus verd. Alkohol). — Linksdrehendes Jodid $[Coen_2(C_2H_4O_2N)]I_2$. *B.* Aus linksdrehendem α-Brom-d-campher-π-sulfonat beim Behandeln mit Kaliumjodid in heißem Wasser (M., *A.* **438**, 268). Ziegelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Enthält $1^1/_4$ Mol Krystallwasser oder 0,5 Mol Krystallalkohol. $[\alpha]_\alpha$: —107° (Wasser; c = 1). — Linksdrehendes Dithionat $[Coen_2(C_2H_4O_2N)]S_2O_6$. *B.* Aus linksdrehendem α-Brom-d-campher-π-sulfonat beim Hinzufügen von Natriumdithionat in konzentrierter wäßriger Lösung (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 268). Gelbrote Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_\alpha$: —133° (verd. Salzsäure; c = 1). Linksdrehendes α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Coen_2(C_2H_4O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 10H_2O$ (bzw. Krystallalkohol). *B.* Aus dem inaktiven Chlorid (s. o.) beim Behandeln mit dem Silbersalz der α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure in heißem Wasser (M., *A.* **438**, 267). Rote Prismen (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser mit orangeroter Farbe. $[\alpha]_\alpha$: —15,3° (Wasser; c = 2).

$Ni(C_2H_4O_2N)_2 + 2H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: LEY, *Z. anorg. Ch.* **164**, 387. Absorptionsspektrum in wäßriger und ammoniakalisch-wäßriger Lösung: L., *Z. anorg. Ch.* **164**, 397. Addiert langsam 2 Mol Ammoniak (L., *Z. anorg. Ch.* **164**, 463).

Polymeres Glycinanhydrid $(C_2H_3ON)_x$. Über ein polymeres Anhydrid s. a. H **27**, 245.

[GAEDE]

Funktionelle Derivate des Glycins.

a) Derivate, die durch Veränderung der Carboxylfunktion entstanden sind.

Aminoessigsäuremethylester, Glycinmethylester $C_3H_7O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 340; E I 467). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Additionsprodukt von Hexamethylentetramin und Chloressigsäure-methylester beim Erwärmen mit Alkohol (HAHN, WALTER, *B.* **54**, 1538). — Geschwindigkeit der Bildung von 2.5-Dioxo-piperazin beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 106. Geschwindigkeit der Umsetzung des Hydrochlorids mit alkoh. Guanidin-Lösung: AB., S. — $Cu(C_3H_6O_2N)_2 + H_2O$. Himmelblaue Nadeln (aus Wasser) (CURTIUS, GOEBEL, *J. pr.* [2] **37** [1888], 162). Verliert oberhalb 100° Wasser. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Aminoessigsäureäthylester, Glycinäthylester $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 340; E I 467). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Malonsäuremonoazid mit alkoh. Salzsäure, neben geringen Mengen Malonsäurediäthylester (CURTIUS, SIEBER, *B.* **54**, 1435), beim Erwärmen von [β-Azidoformyl-propionyl]-glycin-azid mit alkoh. Salzsäure, neben Bernsteinsäurediäthylester (C., HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 307), aus dem Additionsprodukt von Hexamethylentetramin und Chloressigsäure-äthylester beim Erwärmen mit Alkohol (HAHN, WALTER, *B.* **54**, 1538). — *Darst.* des Hydrochlorids durch Kochen von Methylenaminoacetonitril mit alkoh. Salzsäure: MARVEL, *Org. Synth.* **14** [1934], 46.

Gewinnung von freiem Glycinäthylester durch Schütteln des Hydrochlorids mit wasserfreiem Bariumhydroxyd und Chloroform: LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 699 Anm. 4. — Kp_{20}: 61° (L., B., ST.). Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol: SHIBATA, ASAHINA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 331; *C.* **1928** I, 1194. Elektrolytische Dissoziationskonstanten des Hydrochlorids in wäßr. Lösung bei 25°: SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630.

Geschwindigkeit der Bildung von 2.5-Dioxo-piperazin beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 106. Oxydation des Hydrochlorids mit Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 4. Liefert mit Chlor in Wasser N.N-Dichlor-glycin-äthylester, mit Natriumhypobromit-Lösung N.N-Dibrom-glycin-äthylester (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 390). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren und Basen bei 20° und 40°: BOLIN, *Z. anorg. Ch.* **143**, 223; in Lösungen von verschiedenem p_H bei 40°: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 666. Das Hydrochlorid zersetzt sich bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur allmählich unter Bildung von Chloressigsäure-äthylester, in stark mit Eis-Kochsalz gekühlter Lösung entsteht daneben als Hauptprodukt Oximinochloressigsäure-äthylester; läßt man Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur einwirken, so bildet sich im Verlauf mehrerer Monate Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester (SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 738, 740). Geschwindigkeit der Reaktion des Hydrochlorids mit Bariumnitrit bei 25°, auch in Gegenwart von Kaliumchlorid oder salpetriger Säure: TAYLOR, PRICE, *Soc.* **1929**, 2056.

Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von 1 Mol Formaldehyd-Natriumdisulfit und Kaliumcyanid in kaltem Wasser Iminodiessigsäure-äthylester-nitril; reagiert analog mit den Natriumdisulfit-Verbindungen einiger anderer Aldehyde und Ketone (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1503). Bei Einw. von überschüssiger konzentrierter wäßriger Formaldehyd-Lösung in der Kälte entsteht Triformalglycin-äthylester $H_2C{<}{}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (Syst. Nr. 4397) (BERGMANN, *Collegium* **1923**, 212; *C.* **1924** I, 296; B., JACOBSOHN, SCHOTTE, *H.* **131**, 22). Kondensiert sich mit 1 Mol Benzaldehyd in kaltem Äther zu Benzalglycin-äthylester (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* **55**, 1364). Reaktion des Hydrochlorids mit Benzochinon und Toluchinon: COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320. Glycinäthylester gibt mit Succinylchlorid in Benzol unter guter Kühlung Succinyldiglycin-diäthylester (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 313); das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Succinylchlorid in Gegenwart von Soda (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52** [1895], 440) oder beim Erhitzen mit Succinylchlorid allein in Benzol (CU., HE.) Succinimidoessigsäure-äthylester. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Glutarsäure-chlorid in trocknem Benzol [γ-Chlorformyl-butyryl]-glycin-äthylester (CU., HE.). Geschwindigkeit der Umsetzung des Hydrochlorids mit alkoh. Guanidin-Lösung: ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 107. Über die Einw. von Methylguanidin und N.N-Dimethylguanidin vgl. AB., SICKEL, *H.* **180**, 82, 83. Liefert beim Behandeln mit Cyanamid und wenig Guanidin 4-Oxo-2-imino-imidazolidin (Syst. Nr. 3587) (AB., SI., *H.* **173**, 59). Liefert beim Umsetzen mit Schwefelkohlenstoff in Äther, Schütteln des entstandenen Salzes mit Chlorameisensäureäthylester und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck [Carbäthoxymethyl]-isothiocyanat und [Carbäthoxy-amino]-essigsäure-äthylester (JOHNSON, RENFREW, *Am. Soc.* **47**, 242).

Bei der Umsetzung mit Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur entsteht Bis-[β-oxy-äthyl]-glycin (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, 236, 242; *C.* **1927** I, 2654). Liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Isobutylenoxyd im Rohr auf 90—100° [β-Oxy-isobutyl]-glycin-äthylester, mit überschüssigem Isobutylenoxyd im Rohr auf 130—140° das Lacton des Bis-[β-oxy-isobutyl]-glycins (K., *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 220, 221, 224; *C.* **1929** II, 2880). Beim Kochen mit Piperonal in Alkohol und folgenden Behandeln mit Natrium auf dem Wasserbad und Eintragen in konz. Salzsäure entsteht neben harzigen Produkten Piperonylglycin-hydrochlorid (Syst. Nr. 2913) (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* **55**, 1367). Glycinäthylester liefert mit Triacetyl-dl-anhydroarginin (Syst. Nr. 3427) in absol. Äther bei Zimmertemperatur ω.ω'-Diacetyl-glykocyamin-äthylester, geringe Mengen Monoacetylglykocyamidin und dl-3-Acetamino-piperidon-(2) (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **172**, 282).

Geschwindigkeit der Verseifung durch Hefe-Peptidasen bei 40° und verschiedenen p_H-Werten: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 667. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1263; vgl. a. ARAI, *Bio. Z.* **136**, 210. — Farbreaktion mit Benzochinon: COOPER, NICHOLAS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 60 T; *C.* **1927** I, 2203.

$C_4H_9O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (korr.) (FARGHER, *Soc.* **117**, 673). Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 2003. — $C_4H_9O_2N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 172° (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* **456**, 14). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Tafeln (aus Wasser) (CURTIUS, GOEBEL, *J. pr.* [2] **37** [1888], 161). Verliert oberhalb 120° Wasser. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $2C_4H_9O_2N + SnCl_4$. Gelbliche glasartige Masse (aus Benzol). Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit (FICHTER, REICHART, *Helv.* **7**, 1081). — Pikrat. F: 155° (korr.) (WESSELY, JOHN, *M.* **48**, 6).

Glycin-[β-chlor-äthylester] $C_4H_8O_2NCl = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (ABDERHALDEN, PAFFRATH, SICKEL, *Pflügers Arch. Physiol.* **207**, 250; *C.* **1925** II, 934).

Aminoessigsäurepropylester, Glycinpropylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei wiederholter Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Propylalkohol auf Glycin auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 102). — Kp_{16-18}: 50—53°. — Geschwindigkeit der Umwandlung in 2.5-Dioxo-piperazin beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: A., S. Geschwindigkeit der Umsetzung des Hydrochlorids mit alkoh. Guanidin-Lösung: A., S. — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle. F: 73—75°.

Aminoessigsäureisopropylester, Glycinisopropylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Isopropylalkohol auf Glycin auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 103). — Kp_{12-15}: 52—55°. — Geschwindigkeit der Umwandlung in 2.5-Dioxo-piperazin beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: A., S. Geschwindigkeit der Umsetzung des Hydrochlorids mit alkoh. Guanidin-Lösung: A., S. — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Etwas hygroskopische Krystalle. F: 84—86°.

Aminoessigsäurebutylester, Glycinbutylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Butylalkohol auf Glycin auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 103; MORGAN, *Soc.* **1926**, 79). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Aminoacetonitril, Butylalkohol und wenig Wasser und nachfolgendes Kochen (SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 736). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{18}: 81—81,5° (M.); Kp_{8-11}: 55—58° (A., S.); Kp_5: 65° (SK.). D^{16}: 0,9703 (M.); D_4^{20}: 0,967; D_4^{25}: 0,960 (SK.). n_{706}: 1,421; n_{He}: 1,425; n_{501}: 1,429; n_{447}: 1,433 (SK.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). — Geschwindigkeit der Umwandlung in 2.5-Dioxo-piperazin beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: A., S. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in Gegenwart von wenig Natriumacetat unter Kühlung mit Kältemischung Diazoessigsäure-butylester; durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure erhält man je nach den Reaktionsbedingungen Oximinochloressigsäure-butylester oder Chloressigsäure-butylester (SK.). Geschwindigkeit der Umsetzung des Hydrochlorids mit alkoh. Guanidin-Lösung: ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 107. Liefert mit Chinon in Äther bei 0° 2.5-Diamino-chinon-N.N'-diessigsäure-dibutylester (MORGAN, *Soc.* **1926**, 80). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle (A., S.); Blättchen (aus Äther-Äthylacetat) (M., *Soc.* **1926**, 80). F: 64—66° (A., S.), 69—71° (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Äthylacetat, schwer in Äther und Chloroform (M.). — Pikrat. F: 113° (M.).

Aminoessigsäureisobutylester, Glycinisobutylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Isobutylalkohol auf Glycin auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 103; MORGAN, *Soc.* **1926**, 81). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{18}: 79,5—80,5° (M.); Kp_{8-11}: 60—63° (A., S.). D^{17}: 0,9618; D^{20}: 0,9609 (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (M.). — Geschwindigkeit der Umwandlung in 2.5-Dioxo-piperazin beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: A., S. Geschwindigkeit der Umsetzung des Hydrochlorids mit alkoh. Guanidin-Lösung: A., S. — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: 70—72° (A., S.), 84—88° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äthylacetat, schwer in Äther und Chloroform (M.). — Pikrat. F: 82—87° (M.).

Aminoessigsäure-n-amylester, Glycin-n-amylester $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot [CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigtem n-Amylalkohol auf Glycin auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 103). — Kp_{8-11}: 73—76°. — Geschwindigkeit der Umwandlung in 2.5-Dioxo-piperazin beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: A., S. Geschwindigkeit der Umsetzung des Hydrochlorids mit alkoh. Guanidin-Lösung: A., S. — $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: 118—120°.

Aminoessigsäureisoamylester, Glycinisoamylester $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ (H 343). *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Isoamylalkohol auf Glycin auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, SUZUKI, *H.* **176**, 105). — Kp_{8-10}: 78—80°. — Geschwindigkeit der Umwandlung in 2.5-Dioxo-piperazin beim Aufbewahren unter Luftabschluß bei 18° und 37°: A., S.

Glycerin-α-aminoacetat, α-Glycyl-glycerin $C_5H_{11}O_4N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. WEIZMANN, HASKELBERG, *Bl.* [4] **51** [1932], 66. — *B.* Aus dem Natriumsalz des Glycins bei der Einw. von Glycerin-α-chlorhydrin, zuletzt auf dem Wasserbad (W., H., *C. r.* **189**, 105; *Bl.* [4] **51**, 67). — Hygroskopische Masse. Wird

bei 40° viscos, bildet bei 65° einen gelben Sirup, ist bei 102° halb, bei 160—170° nahezu ganz geschmolzen und zersetzt sich gegen 250°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol und Glycerin, schwer in Alkohol, Isoamylalkohol und Pyridin, unlöslich in Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester. — Die Lösung in Wasser reagiert stark alkalisch und gibt nach einiger Zeit mit Triketohydrindenhydrat eine blaue Färbung.

Glycerin-α-aminoacetat-β.α'-dipalmitat, α.β-Dipalmitoyl-α'-glycyl-glycerin $C_{37}H_{71}O_6N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$. Zur Konstitution vgl. WEIZMANN, HASKELBERG, *Bl.* [4] **51** [1932], 66. — *B.* Beim Erhitzen von Glycerin-α-jodhydrin-dipalmitat mit dem Natriumsalz des Glycins auf 150—160° (W., H., *C. r.* **189**, 105; *Bl.* [4] **51**, 69). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215°. Löst sich in warmem Wasser milchig, fällt beim Abkühlen gelartig aus. Löslich in Eisessig, leicht löslich in warmem Methanol, schwerer in Alkohol, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

Glycerin-α-aminoacetat-β.α'-distearat, α.β-Distearoyl-α'-glycyl-glycerin $C_{41}H_{79}O_6N = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}$. Zur Konstitution vgl. WEIZMANN, HASKELBERG, *Bl.* [4] **51** [1932], 66. — *B.* Aus Glycerin-α-jodhydrin-distearat beim Erhitzen mit Glycin-Natrium auf 150—160° (W., H., *C. r.* **189**, 105; *Bl.* [4] **51**, 69). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170°. Löst sich in warmem Wasser milchig, fällt beim Abkühlen gelartig aus. Leicht löslich in Methanol, löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin und Aceton.

Trimethyl-[β-glycyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, O-Glycyl-cholin $C_7H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Glycylchlorid mit Cholinchlorid unter vermindertem Druck auf 100° (DUDLEY, *Soc.* **119**, 1258). — Chlorid-hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_7H_{17}O_2N_2\cdot Cl + HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 180° bis 184° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 150—156° (unkorr.; Zers.). — $C_7H_{17}O_2N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Nadeln. F: 236—238° (unkorr.; Zers.). Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Aminoacetylchlorid, Glycylchlorid $C_2H_4ONCl = H_2N\cdot CH_2\cdot COCl$ (H 343). *B.* Zur Bildung nach E. FISCHER (*B.* **38**, 2915) vgl. BILTZ, PAETZOLD, *B.* **55**, 1072.

Aminoacetamid, Glycinamid $C_2H_6ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 343; E I 468). Gibt mit überschüssigem Formaldehyd Triformalglycinamid $H_2C{<}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}{>}N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (?) (Syst. Nr. 4397) (BERGMANN, *Collegium* **1923**, 212; *C.* **1924** I, 296). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 669; durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 7,8: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHÄFFNER, *B.* **60**, 361; bei 41° und $p_H > 7$: LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 261.

Glycin-äthylamid, Glycyl-äthylamin (Glycyldecarboxyalanin) $C_4H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von Chloracetyläthylamin mit einem großen Überschuß von 15%igem methylalkoholischem Ammoniak auf 100° im Rohr (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 350). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 136° bis 138° (v. B., M.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther (v. B., M.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 7,8: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHÄFFNER, *B.* **60**, 361. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 134° (v. B., M.). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. F: 162—164° (Zers.) (v. B., M.).

Glycin-isoamylamid, Glycyl-isoamylamin (Glycyldecarboxyleucin) $C_7H_{16}ON_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Erhitzen von Chloracetyl-isoamylamin mit methylalkoholischem Ammoniak (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 351). — Leicht bewegliches Öl. Erstarrt bei Eiskühlung zu blättrigen Krystallen vom Schmelzpunkt 26° (v. B., M.). $Kp_{11,5}$: 159° bis 160° (v. B., M.). Leicht löslich in Wasser und Äther (v. B., M.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 669. — Hydrochlorid. Stark hygroskopisch (v. B., M.). — Pikrat. F: 152—154° (Zers.) (v. B., M.).

Aminoacetonitril, Glycinnitril $C_2H_4N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CN$ (H 344; E I 468). *B.* Das saure Sulfat entsteht durch Einw. von warmer alkoholischer Schwefelsäure auf trimolekulares Methylenaminoacetonitril (E II **2**, 88) (ANSLOW, KING, *Soc.* **1929**, 2465). — Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Natrium in Alkohol oder von Zink und konz. Salzsäure, in schlechterer Ausbeute bei der Einw. von Eisenfeile und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad Äthylendiamin (FARGHER, *Soc.* **117**, 1355). Zur Einw. von Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Sulfats in alkoh. Ammoniak (E I 468) vgl. GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **48**, 2903; ISHIKAWA, *Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res.* **11**, 121; *C.* **1929** II, 1920. Das Sulfat liefert beim Erhitzen

mit 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester und wäßrig-alkoholischer Natronlauge im Rohr auf 150° [2.6-Dimethyl-3-carboxy-pyridyl-(4)-amino]-essigsäure (Syst. Nr. 3434) und das zugehörige Anhydrid (Syst. Nr. 4564) (KOENIGS, KANTROWITZ, *B.* **60**, 2103).

b) Derivate, die durch Veränderung der Aminfunktion (bzw. der Aminfunktion und der Carboxylfunktion) entstanden sind.

Methylaminoessigsäure, Methylglycin, Sarkosin $C_3H_7O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 345; E I 468). *B.* Durch Einw. von Natrium auf eine siedende alkoholische Lösung von Methylenglycin (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1504). Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von Natrium auf Methylenaminoacetonitril in siedendem Alkohol, nachfolgendes Kochen mit Wasser und Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung des Reaktionsprodukts (SCH., N.). Aus Methylaminomalonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd bei 137—142° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 208). Bei der Zersetzung von Kreatinin durch Barytwasser bei 100° im Rohr, neben anderen Produkten (GAEBLER, *J. biol. Chem.* **69**, 616). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 212° (SCH., N.). 5 cm^3 gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 20° 2,1412 g Sarkosin (PFEIFFER, ANGERN, *H.* **133**, 185). Wird aus der gesättigten wäßrigen Lösung durch Kaliumacetat teilweise ausgesalzen (PF., A.). Kryoskopisches Verhalten von Sarkosin in Wasser und in Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumjodid, Bariumchlorid und Strontiumchlorid: PF., A., *H.* **135**, 21. Wahre elektrolytische Dissoziationskonstante K_S ($= k_W/k_b$): $10^{-2,16}$; K_B ($= k_W/k_s$): $10^{-4,01}$ (Umrechnung älterer Werte) (BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152). Scheinbare Dissoziationskonstante bei 25° k_s: $9,8 \times 10^{-11}$; k_b: $1,7 \times 10^{-12}$ (potentiometrisch bestimmt) (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **61**, 460; vgl. a. S., *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung entsteht neben Ammoniak Cyansäure (FEARON, MONTGOMERY, *Biochem. J.* **18**, 580). — Geschmackseigenschaften: HEIDUSCHKA, KOMM, *Z. ang. Ch.* **38**, 292. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1264. Bei der Verfütterung an Hunde werden entgegen den Befunden von FRIEDMANN, (*B. Ph. P.* **11**, 160; H 345) weniger als 10% unverändert ausgeschieden (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 193, 209). — Läßt sich in 97%igem Alkohol mit 1 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein quantitativ titrieren (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2988).

Salze und additionelle Verbindungen des Sarkosins. $Cu(C_3H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Spezifische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 97. — $C_3H_7O_2N + NH_4I$. Blättchen (aus Wasser). F: 152—157° (PFEIFFER, *H.* **133**, 51). — $C_3H_7O_2N + NH_4 \cdot SCN$. Hygroskopische Blättchen (PF., *H.* **133**, 52). — $C_3H_7O_2N + LiCl + H_2O$. Luftbeständige, prismatische Nadeln (PF., *H.* **133**, 46). — $C_3H_7O_2N + LiBr + H_2O$. Luftbeständige, prismatische Nadeln (PF., *H.* **133**, 46). — $C_3H_7O_2N + LiI + 1^1/_2H_2O$. Luftbeständige, prismatische Nadeln (PF., *H.* **133**, 47). — $C_3H_7O_2N + NaCl + H_2O$. Prismen. Nur einmal erhalten (PF., *H.* **133**, 48). — $C_3H_7O_2N + NaBr + H_2O$. Luftbeständige Prismen. Verliert bei 130° das Krystallwasser (PF., *H.* **133**, 48). — $C_3H_7O_2N + NaI + H_2O$. Luftbeständige Prismen (PF., *H.* **133**, 49). — $3C_3H_7O_2N + KCl + 5H_2O$. Tafeln (ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **22**, 1257). — $3C_3H_7O_2N + KI + I_3$. Braunrote bis dunkelrote Nadeln (PFEIFFER, *H.* **133**, 49). — $2C_3H_7O_2N + MgCl_2 + 2H_2O$. Blättchen (PF., *H.* **133**, 49). — $2C_3H_7O_2N + MgBr_2 + 2H_2O$. Krystalle (PF., *H.* **133**, 50). — $3C_3H_7O_2N + CaBr_2$. Tafeln (A., K., *Biochem. J.* **22**, 1256). — $2C_3H_7O_2N + CaI_2 + 3H_2O$. Tafeln (A., K.). — $C_3H_7O_2N + SrCl_2 + 4H_2O$ (A., K.). — $C_3H_7O_2N + SrBr_2 + 4H_2O$. Nadeln (A., K.). — $3C_3H_7O_2N + SrI_2 + 2H_2O$. Nadeln (PF., *H.* **133**, 50). — $C_3H_7O_2N + SrI_2 + 4H_2O$. Nadeln (A., K.). — $2C_3H_7O_2N + BaI_2 + 2H_2O$. Nadeln (A., K.). — $3C_3H_7O_2N + LaBr_3 + 3H_2O$. Luftbeständige Nadeln (PF., *H.* **133**, 51).

Diäthylendiamin-sarkosin-kobalt(III)-salze $[Coen_2(C_3H_6O_2N)]X_2$. In diesen Salzen kann sowohl das Kobaltatom als auch das Stickstoffatom des Sarkosins Träger der optischen Aktivität sein (MEISENHEIMER, *A.* **438**, 262). — dl-Salze. $[Coen_2(C_3H_6O_2N)]Cl_2 + 1,5H_2O$. Erdbeerrote Blättchen (aus verd. Alkohol). Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — $[Coen_2(C_3H_6O_2N)]I_2 + H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser). — $[Coen_2(C_3H_6O_2N)]S_2O_6 + H_2O$. Rote Prismen (aus Wasser). — l-Salze (Stickstoffatom inaktiv). $[Coen_2(C_3H_6O_2N)]I_2 + 1,5H_2O$. Rote Prismen. $[\alpha]_D$: —112° (Wasser; c = 0,6), —121° (verd. Salzsäure; c = 0,6). Rotationsdispersion in Wasser: M. — $[Coen_2(C_3H_6O_2N)]S_2O_6 + H_2O$. Hellrote Blättchen oder dunkelrote Prismen. Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —142° (verd. Salzsäure; c = 0,5). Rotationsdisperion: M. — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Coen_2(C_3H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 7H_2O$. Hellrosa Nadeln (aus Wasser), lösungsmittelhaltige rote Krystalle (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D$ der getrockneten Substanz: —108° (Wasser; c = 0,8). Rotationsdispersion in Wasser: M. — d-Salze (Stickstoffatom inaktiv). $[Coen_2(C_3H_6O_2N)]I_2 + 1,5H_2O$. Rote Krystalle. — $[Coen_2(C_3H_6O_2N)]S_2O_6 + H_2O$. Rote Krystalle. Schwer löslich. $[\alpha]_D$: +130° (verd. Salzsäure; c = 0,6). Rotationsdispersion: M. — α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Coen_2(C_3H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 7H_2O$. Rosa Nadeln (aus Wasser). — $[Coen_2(C_3H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 2,5H_2O + C_2H_5OH$. Rote Krystalle. $[\alpha]_D$: +103° (Wasser;

c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: M. — d-Salze (Kobalt- und Stickstoffatom rechtsdrehend). α-Brom-d-campher-π-sulfonat $[Coen_2(C_3H_6O_2N)](C_{10}H_{14}O_4BrS)_2 + 4H_2O$. Blaßrosa Pulver. $[\alpha]_D$: + 103,5° (Wasser; c = 0,8). Die Drehung verringert sich beim Aufbewahren. Über weitere α-Brom-d-campher-π-sulfonate mit rechtsdrehendem Kobaltatom und linksdrehendem Stickstoffatom bzw. linksdrehendem Kobaltatom und rechtsdrehendem Stickstoffatom vgl. MEISENHEIMER, *A.* **438**, 276.

Methylaminoessigsäure-äthylester, Sarkosinäthylester $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 346; E I 469). *B.* Beim Behandeln von Methylaminsulfat mit Formaldehyd und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung unterhalb 10° unter Einleiten von Kohlendioxyd und Kochen des entstandenen Nitrils mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (STAUDT, *H.* **146**, 287). — Liefert beim Behandeln mit Guanidin bei —15° Kreatinin (Syst. Nr. 3587) (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **175**, 71). Kreatinin entsteht auch bei der Einw. von Cyanamid bei Zimmertemperatur und in geringer Menge bei der Einw. von Cyanamid und wenig Guanidin (AB., S.). Liefert bei längerer Einw. auf α-Acetobromglucose bei Zimmertemperatur Sarkosinäthylester-N-[d-glucopyranosid-tetraacetat] (Syst. Nr. 4753 E) (MAURER, *B.* **59**, 829). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 121—122° (ST.).

Methylaminoacetonitril, Methyl-cyanmethyl-amin, Sarkosinnitril $C_3H_6N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ (H 346). *B.* Bei der Einw. von Natriumcyanid-Lösung auf Methylaminhydrochlorid in Formaldehyd-Lösung bei 0° (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 252; vgl. HEIMROD, *B.* **47** [1914], 347). — $C_3H_6N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 104° (korr.) (B., SL.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, schwer oder kaum löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Dimethylaminoessigsäure, Dimethylglycin $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 346; E I 469). *B.* Zur Bildung aus Chloressigsäure und Dimethylamin (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 195) vgl. ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **22**, 1257. — Nadeln (aus Methanol + Aceton). F: 176—178° (A., K.). Leicht löslich in trocknem Methanol (A., K.). Wahre elektrolytische Dissoziationskonstante $K_S (= k_W/k_b)$: $10^{-1,93}$; $K_B (= k_W/k_S)$: $10^{-4,05}$ (Umrechnung älterer Werte) (BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152). — Läßt sich in 97%igem Alkohol mit 1 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein quantitativ titrieren (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2988).

Salze und additionelle Verbindungen: ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **22**, 1257. — $C_4H_9O_2N + HCl$. Tafeln (aus verd. Alkohol). — $C_4H_9O_2N + HBr$. Hygroskopische Tafeln. F: 158—160°. — $C_4H_9O_2N + HI$. Tafeln. F: 149°. Die Lösung färbt sich beim Erhitzen. — $2C_4H_9O_2N + HI + H_2O$. Nadeln. F: 157°. Zersetzt sich bei halbstündigem Erhitzen auf 120°. — $C_4H_9O_2N + LiCl + 2H_2O$. Tafeln. — $C_4H_9O_2N + LiBr + H_2O$. Zerfließliche Tafeln. — $2C_4H_9O_2N + LiBr$. Tafeln. — $C_4H_9O_2N + LiI + 6H_2O$. Stäbchen. — $2C_4H_9O_2N + NaCl + 2H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen auf 120°. — $2C_4H_9O_2N + NaBr + 1^1/_2H_2O$. Tafeln. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen auf 130°. — $C_4H_9O_2N + NaBr + H_2O$. Tafeln. Zersetzt sich allmählich beim Erhitzen auf 120°. — $C_4H_9O_2N + NaI + 3H_2O$. Tafeln. — $C_4H_9O_2N + KI + 1^1/_2H_2O$. Tafeln. — $C_4H_9O_2N + HAuCl_4 + H_2O$. Ist dimorph; scheidet sich als mikrokrystallines blaßgelbes Pulver ab, das in Berührung mit der Lösung in tieforangefarbene Krystalle übergeht. F: 96—98°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_4H_9O_2N + CaCl_2 + 4H_2O$. Stäbchen. — $2C_4H_9O_2N + CaBr_2 + 6H_2O$. Stäbchen. Verliert beim Trocknen bei 120° 4 Mol Wasser, bei 160° ein weiteres halbes Mol Wasser. — $C_4H_9O_2N + CaI_2$. Nadeln. — $C_4H_9O_2N + SrCl_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $C_4H_9O_2N + SrBr_2 + 4H_2O$. Stäbchen. — $2C_4H_9O_2N + SrI_2 + 3H_2O$. — $C_4H_9O_2N + BaCl_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $C_4H_9O_2N + BaBr_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $2C_4H_9O_2N + BaI_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Dimethylaminoessigsäure-isoamylamid, [Dimethylglycyl]-isoamylamin (Dimethylglycyl-decarboxyleucin) $C_9H_{20}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Dimethylamin auf Chloracetyl-isoamylamin in Benzol (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 351). — Öl von schwachem Fischgeruch. Erstarrt bei Eiskühlung; F: 6—8°. Kp_{12}: 136—137°. Leicht löslich in Wasser und Äther. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — Pikrat. F: 129°.

Dimethylaminoessigsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-carboxymethyl-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des Betains $C_5H_{13}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und **Dimethylaminoessigsäure-methylbetain, Betain** $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_3\overset{+}{N} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$ (H 346; E I 469). Literatur: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 176, 201. — *V.* In den Sporen von Aspergillus oryzae (SUMI, *Bio. Z.* **195**, 166). In den Pollenkörnern der Zuckerrübe (KIESEL, RUBIN, *H.* **182**, 248). In Rübenmelasse (PARISI, CORAZZA, *Ann. Chim. applic.* **16**, 228; *C.* **1926** II, 1344). In geringer Menge in etiolierten Keimlingen von Lupinus luteus (TOKAREWA, *H.* **158**, 30). Im Preßsaft der Alfalfa-Pflanze (Medicago sativa L.) (VICKERY, *J. biol. Chem.* **65**, 88). In den Phosphatiden der Früchte von Cicer arietinum L. (ZLATAROFF, *Bio. Z.* **161**, 385). In den Früchten von Citrus

grandis Osbeck (HIWATARI, *J. Biochem. Tokyo* 7, 169, 172; *C.* **1927** II, 268). In Mentha aquatica L. (GORDON, *Am. J. Pharm.* **100**, 443, 524; *C.* **1928** II, 2078, 2196). In der Baumwollpflanze (POWER, CHESNUT, *Am. Soc.* **48**, 2726). — In dem Kieselschwamm Geodia gigas (ACKERMANN, HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* **82**, 282; *C.* **1925** I, 1501). In den Gonaden der Qualle Rhizostoma Cuvieri (HAUROWITZ, *H.* **122**, 149). Im Muskelfleisch der Mollusken Loligo Breekeri (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* 7, 64; *C.* **1925** I, 1091) und Octopus octopodia (MORIZAWA, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **9**, 293; *C.* **1928** II, 2479). In den Muskeln des Tintenfisches (Eledone moschata) (A., Ho., KUTSCHER, *Z. Biol.* **80**, 156; *C.* **1924** I, 1816). Im Muskelschlauch der Seewalze (Holothuria tubulosa) (A., Ho., R., *Z. Biol.* **80**, 164; *C.* **1924** I, 1817). Im wäßr. Extrakt aus Miesmuscheln (Mytilus edulis) (A., *Z. Biol.* **74**, 69; *C.* **1922** III, 561). Im wäßr. Extrakt des Regenwurmes (Lumbricus terrestris) (A., KUTSCHER, *Z. Biol.* **75**, 319; *C.* **1922** III, 736). In der Flüssigkeit der von den Würmern Echinococcus multilocularis und Echinococcus unilocularis erzeugten Cysten (FLÖSSNER, *Z. Biol.* **82**, 298; *C.* **1925** I, 1218). Im Muskelfleisch der Crustacee Palinurus japonicus (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* 7, 61; *C.* **1925** I, 1091). Im Muskelextrakt von Fischen (HOPPE-SEYLER, SCHMIDT, *Z. Biol.* **87**, 61, 63; *C.* **1928** II, 1782). Findet sich in der Leber des Dornhais (Acanthias vulgaris) (BERLIN, K., *Z. Biol.* **81**, 90, 92; *C.* **1924** II, 851).

B. Bei der Methylierung von Glycin mit Diazomethan in Äther in Gegenwart von wenig Wasser (BILTZ, PAETZOLD, *B.* **55**, 1069). Durch Oxydation von Cholin mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad (GUTH, *M.* **45**, 636). — *Darst.* Zur Darstellung aus Chloressigsäure-äthylester und Trimethylamin vgl. REYCHLER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 247; *C.* **1923** III, 430. Gewinnung aus Runkelrüben-Melasse: TAKAYAMA, D. R. P. 460935; *C.* **1928** II, 1397; *Frdl.* **15**, 1816; aus Rückständen der Zuckerrübenfabrikation: Larrowe Construction Comp., D.R.P. 530370; *C.* **1931** II, 4094; *Frdl.* **16**, 2991. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von säurefreiem Betain: AGFA, D.R.P. 348380; *C.* **1922** IV, 43; *Frdl.* **14**, 1461.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Betain und Betainhydrochlorid in Wasser(?): ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **178**, 159; vgl. ABD., HAAS, *H.* **164**, 5; von Betainhydrochlorid in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 639, 640; *C.* **1928** II, 622. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: REYCHLER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32** [1923], 250. Adsorption aus wäßr. Lösung an wasserhaltige Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Fullererde: GRETTIE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 671. Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen bei 20,8°: WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* **129**, 414. Elektrische Leitfähigkeit des Betains und eines äquimolekularen Gemisches von Betain und Taurin in Wasser bei 18°: REYCHLER. Wahre elektrolytische Dissoziationskonstante $K_S (= k_w/k_b)$: $10^{-1,84}$; $K_B (= k_w/k_s)$: ca. 1 (Umrechnung älterer Werte) (BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152).

Betain beginnt beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd sich bei 170° zu zersetzen; beim Erhitzen auf 220° erhält man Natriumoxalat und Trimethylamin (KATO, SOBAYIMA, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **31**, 106 B; *C.* **1928** II, 843). — Das Hydrochlorid aktiviert die proteolytische Wirksamkeit von Pepsin (MERTENS, *Pharm. Ber.* **3**, 97; *C.* **1928** II, 1586). Über die Giftwirkung auf Pflanzen vgl. CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **50** II, 30; *R. A. L.* [5] **29** I, 10, 416; *C. r.* **171**, 837. Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1264. — Mikrochemischer Nachweis als Jodoplatinat oder Chloroaurat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 359.

$C_5H_{11}O_2N + HCl$. F: 230° (SUMI, *Bio. Z.* **195**, 167), 235° (Zers.) (BILTZ, PAETZOLD, *B.* **55**, 1069). Ultraviolett-Absorptionsspektrum s. o. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: REYCHLER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32** [1923], 249. Adsorption an Calciumpermutit: UNGERER, *Koll.-Z.* **36**, 230; *C.* **1925** II, 274. — $2C_5H_{11}O_2N + NH_4I + 2H_2O$. Luftbeständige Nadeln (PFEIFFER, *H.* **133**, 53). — $C_5H_{11}O_2N + NH_4I + 2H_2O$. Stäbchen (ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **22**, 1263). — $C_5H_{11}O_2N + NH_4SCN$. Nadeln (PF.). — $C_5H_{11}O_2N + LiBr + 2{,}5H_2O$. Nadeln (A., K.). — $2C_5H_{11}O_2N + LiI + H_2O$. Nadeln (A., K.). — $C_5H_{11}O_2N + NaCl + 1{,}5H_2O$. Nadeln (A., K.). — $2C_5H_{11}O_2N + NaBr + 1{,}5H_2O$. Blättchen (A., K.). — $C_5H_{11}O_2N + NaI + 3H_2O$. Plättchen (A., K.). — $5C_5H_{11}O_2N + 2CaI_2 + 11H_2O$. Plättchen. Gibt bei 95° 7 Mol H_2O ab. Optisch isotrop (A., K.). — $C_5H_{11}O_2N + SrCl_2 + 4H_2O$. Nadeln (A., K.). — $C_5H_{11}O_2N + SrBr_2 + 5H_2O$. Nadeln (A., K.). — $2C_5H_{11}O_2N + SrI_2 + 4H_2O$. Nadeln (A., K.). — $C_5H_{11}O_2N + BaI_2 + 4H_2O$. Stäbchen (A., K.). — $2C_5H_{11}O_2N + ZnCl_2 + H_2O$. Nadeln (PFEIFFER, *H.* **133**, 52). — $C_5H_{11}O_2N + HCl + 6HgCl_2$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (ZLATAROFF, *Bio. Z.* **161**, 389). — $C_5H_{11}O_2N + C_2H_5 \cdot NH_2 + HI$. Blättchen (aus Wasser) (PF.). — $C_5H_{11}O_2N + (CH_3)_2NH + HI$. Luftbeständige Blättchen (aus Wasser) (PF.).

Dimethylaminoessigsäure-methylester-hydroxymethylat, „Betainmethylester" $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 348; E I 471). — Bromid („Methylbetainbromid") $C_6H_{14}O_2N \cdot Br$. *B.* Aus Bromessigsäure-methylester und Trimethylamin in Toluol bei —10° (RENSHAW, HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2701). — Nadeln (aus Methanol + Äther).

F: 182,5° (korr.) (R., Ho.). — Physiologische Wirkung: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **29**, 19, 24; *C.* **1927** I, 1857.

Dimethylaminoessigsäure - äthylester - hydroxymethylat, „Betainäthylester" $C_7H_{17}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 349). — Bromid („Äthylbetainbromid") $C_7H_{16}O_2N\cdot Br$. *B.* Aus Bromessigsäure-äthylester und Trimethylamin in Toluol bei —10° (RENSHAW, HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2701). F: 158,4° (korr.) (R., Ho.), 161° (korr.) (HUNT, R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 319; *C.* **1925** II, 1466). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1265; vgl. HUNT, R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 350; **29**, 19, 24; *C.* **1925** II, 1466; **1927** I, 1857.

Dimethylaminoessigsäure - butylester - hydroxymethylat, „Betainbutylester" $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. — Bromid („Butylbetainbromid") $C_9H_{20}O_2N\cdot Br$. *B.* Aus Bromessigsäure-butylester und Trimethylamin in Toluol bei —10° (RENSHAW, HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2701). Plättchen (aus Alkohol + Äther). F: 100,4° (korr.) (R., Ho.). Physiologische Wirkung: HUNT, R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **29**, 19, 24; *C.* **1927** I, 1857.

Dimethylaminoessigsäure-amid-hydroxymethylat, „Betainamid" $C_5H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (E I 472). — Chlorid („Betainamidchlorid") $C_5H_{13}ON_2\cdot Cl$. *B.* Aus Chloressigsäure-amid und Trimethylamin in Toluol im Druckgefäß bei 70° (RENSHAW, HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2702). Krystalle (aus Alkohol). F: 194,5° (korr.) (R., Ho.). Physiologische Wirkung: R., Ho.; HUNT, R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **29**, 19, 26; *C.* **1927** I, 1857.

Äthylaminoessigsäure, Äthylglycin $C_4H_9O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 349). *B.* Durch Kondensation von Glyoxylsäure mit Äthylamin in wäßr. oder alkoh. Lösung und nachfolgende Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 205). Beim Kochen des Nitrils mit starker Salzsäure (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 259). Durch Reduktion von Äthylidenglycin mit Natriumamalgam in kaltem Wasser (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1506). — $C_4H_9O_2N + HCl$. Krystalle. F: 179,5° (SCH., N.), 180° (korr.) (B., SL.).

Äthylester $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylglycin durch Behandeln mit alkoh. Salzsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 205). — Kp_{16}: 58°. — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 135°.

β.β' - Bis - [äthylamino - acetamino] - diäthyldisulfid, N.N' - Bis - [äthylglycyl] - cystamin, (Bis-äthylglycyl-decarboxycystin) $C_{12}H_{26}O_2N_4S_2 = (C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S_2$. *B.* In mäßiger Ausbeute aus β.β'-Bis-chloracetamino-diäthyldisulfid und viel Äthylamin in Chloroform bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2771). — Nadeln (aus Äther). F: 64°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Äthylaminoacetonitril, Äthylglycin-nitril, Cyanmethyl-äthyl-amin $C_4H_8N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$ (H 349). *B.* In geringer Menge aus Glykolsäurenitril und Äthylamin in absol. Alkohol (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 258). Zur Bildung nach KNOEVENAGEL, MERCKLIN (*B.* **37**, 4092) vgl. B., SL. — Kp_{30}: 85°. — $C_4H_8N_2 + HCl$. Prismen. Sintert bei 125°, zersetzt sich bei 150—160°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Methanol, Alkohol und Wasser, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

Diäthylaminoacetonitril, Diäthylglycin - nitril, Cyanmethyl - diäthyl - amin $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CN$ (H 350). Kp_{14}: 62—63°; Kp_6: 35—40° (STEWART, COOK, *Am. Soc.* **50**, 1980). Löslich in Wasser. Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstante k_b (in Wasser): $1,0\times10^{-10}$; k_s (in Alkohol): $3,4\times10^{-5}$, (in Wasser): $1,0\times10^{-4}$ (potentiometrisch bestimmt).

Isopropylaminoessigsäure, Isopropylglycin $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Isopropylidenglycin mit Natrium in Alkohol bei ca. 78° (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* **55**, 1378; SCH., D.R.P. 386743; *C.* **1924** I, 1592; *Frdl.* **14**, 1430). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192—193° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Essigester und Chloroform. — Hydrochlorid. Hygroskopische Schüppchen (aus Alkohol + Äther). F: 203—204,5° (korr.).

Butylaminoessigsäure - äthylester, Butylglycin - äthylester $C_8H_{17}O_2N = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäure-äthylester und Butylamin (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 168; *C.* **1928** I, 2088). — Kp_{20}: 174—176°. Zersetzt sich bei Atmosphärendruck oberhalb 200°. D^{25}: 0,9871. n_D^{25}: 1,460. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

β.β'-Bis-[isoamylamino-acetamino]-diäthyldisulfid, N.N'-Bis-[isoamylglycyl]-cystamin (Bis-isoamylglycyl-decarboxycystin) $C_{18}H_{38}O_2N_4S_2 = (C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2)_2S_2$. *B.* In mäßiger Ausbeute aus β.β'-Bis-chloracetamino-diäthyldisulfid und

viel Isoamylamin in Chloroform bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2772). — $C_{18}H_{38}O_2N_4S_2$ + 2HCl. F: 215°. Leicht löslich in Alkohol.

Butylallylamino-essigsäure-äthylester, Butyl-allyl-glycin-äthylester $C_{11}H_{21}O_2N$ = $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Butylamino-essigsäure-äthylester mit Allylbromid (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 169; *C.* **1928** I, 2088). — Kp_7: 150—160°. D^{20}: 0,9593. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Eintragen in eine Suspension von Natrium in Toluol bei 60° β-[Butyl-allyl-amino]-äthylalkohol.

β.β'-Bis-[carboxymethyl-amino]-diäthylsulfid (Diglycinodiäthylsulfid) $C_8H_{16}O_4N_2S$ = $S(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit 1 n-Natronlauge (CASHMORE, MCCOMBIE, *Soc.* **123**, 2897). — Hellbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 132°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — Beim Eintragen von Chloramin T in die wäßr. Lösung erhält man eine Verbindung $C_{15}H_{23}O_6N_3S_2$ (Tafeln aus Wasser; F: 172°).

Diäthylester $C_{12}H_{24}O_4N_2S$ = $S(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-diäthylsulfid mit Glycinäthylesterhydrochlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumacetat in 98%igem Alkohol auf 100° (CASHMORE, MCCOMBIE, *Soc.* **123**, 2887). — Eigentümlich riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 159—160°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $C_{12}H_{24}O_4N_2S + 2H_2PtCl_6$. Gelb, amorph. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[Bis-(β-oxy-äthyl)-amino]-essigsäure, Bis-[β-oxy-äthyl]-glycin $C_6H_{13}O_4N$ = $(HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylenoxyd und Aminoessigsäureäthylester im Rohr bei Zimmertemperatur (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, 236, 242; *C.* **1927** I, 2654). — Süß schmeckende Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert bei der trocknen Destillation 4-[β-Oxy-äthyl]-morpholon-(2). Bildet eine weiche und leicht schmelzbare Dibenzoylverbindung, die sich beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt. — $Cu(C_6H_{12}O_4N)_2 + H_2O$. Blaue Krystalle. — Pikrat $C_6H_{13}O_4N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. F: ca. 95°.

[β-Oxy-isobutylamino]-essigsäure-äthylester, [β-Oxy-isobutyl]-glycin-äthylester $C_8H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Aminoessigsäureäthylester und Isobutylenoxyd im Rohr auf 90—100° (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 221, 224; *C.* **1929** II, 2880). — Kp_4: 155—160°.

[Bis-(β-oxy-isobutyl)-amino]-essigsäure, Bis-[β-oxy-isobutyl]-glycin $C_{10}H_{21}O_4N$ = $[(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2]_2N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton entsteht beim Erhitzen von Aminoessigsäureäthylester mit überschüssigem Isobutylenoxyd im Rohr auf 130—140° (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 220, 224; *C.* **1929** II, 2880). — $Cu(C_{10}H_{20}O_4N)_2$. Hellblaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Oxymethyl-aminoessigsäure, Oxymethyl-glycin $C_3H_7O_3N$ = $HO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 473). Über angebliche Oxymethyl-glycin-Salze vgl. noch KRAUSE, *H.* **150**, 306.

Methylenaminoessigsäure, Methylenglycin $C_3H_5O_2N$ = $CH_2:N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 473). *B.* Durch Kochen von trimolekularem Methylenaminoacetonitril (E II **2**, 88) mit 40%iger Baryt-Lösung (LING, NANJI, *Biochem. J.* **16**, 703). Zur Bildung des Bariumsalzes bei der Einw. von Barytwasser auf Glycin und Formaldehyd vgl. noch BERGMANN, *Collegium* **1923**, 212; *C.* **1924** I, 296. Das Bariumsalz bildet sich ferner bei mehrstündiger Einw. von Barytwasser auf Triformalglycinäthylester (Syst. Nr. 4397) (B.; B., JACOBSOHN, SCHOTTE, *H.* **131**, 23; vgl. KRAUSE, *H.* **150**, 106). Das Natriumsalz entsteht bei längerer Einw. von alkoholischer Natronlauge auf [Cyan-methyl]-glycin-äthylester bei Zimmertemperatur (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1503). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k: 4×10^{-6} (potentiometrisch bestimmt) (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **97**, 367; *C.* **1925** II, 224). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol Methylglycin (SCH., N.). Wird beim Kochen mit 3%iger Schwefelsäure in Glycin und Formaldehyd gespalten (L., N.). — $NaC_3H_4O_2N$. Krystalle (aus Methanol + Alkohol) (SCH., N.). Leicht löslich in Wasser unter Hydrolyse. Die wäßr. Lösung gibt mit Kupfersulfat eine tiefgrüne, mit Nickelsulfat eine schmutziggrüne Fällung. — $Ba(C_3H_4O_2N)_2$ (SCH., N.). — $Ba(C_3H_4O_2N)_2 + 5H_2O$. Prismatische Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (B., J., SCH.).

Dimolekulares Methylenaminoacetonitril $C_6H_8N_4$ **und trimolekulares Methylenaminoacetonitril** $C_9H_{12}N_6$ s. E II **2**, 88.

Äthylidenaminoessigsäure, Äthylidenglycin $C_4H_7O_2N$ = $CH_3\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei längerer Einw. von alkoh. Natronlauge auf [α-Cyan-äthyl]-glycin-äthylester, anfangs unter Kühlung (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1506). — Das Natrium-

salz liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wenig Wasser unter Kühlung Äthylglycin. — $NaC_4H_8O_2N$. Feinkrystallinisches hygroskopisches Pulver. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser unter Hydrolye.

Isopropylidenaminoessigsäure, Isopropylidenglycin $C_5H_9O_2N = (CH_3)_2C{:}N\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei längerer Einw. von alkoh. Natronlauge auf [α-Cyan-isopropyl]-glycin-äthylester (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* **55**, 1378; SCH., D.R.P. 386743; *C.* **1924** I, 1592; *Frdl.* **14**, 1430). — Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei ca. 78° Isopropylglycin. — Natriumsalz. Feinkrystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver. Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser selbst bei 0° weitgehend hydrolytisch gespalten.

Methyl-[4.4-diäthoxy-butyl-(2)]-glycin-äthylester, β-[Methyl-carbäthoxymethyl-amino]-butyraldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{27}O_4N = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Methylamino-butyraldehyd-diäthylacetal und Chloressigsäure-äthylester (MANNICH, HORKHEIMER, *Ar.* **1926**, 173). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{13}: 133—135°. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salzsäure Sarkosin-hydrochlorid.

Formaminoessigsäure, Formylglycin $C_3H_5O_3N = OHC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 354). Einw. von amalgamiertem Aluminium in siedendem Wasser: FODOR, FRANKEL, *H.* **159**, 142.

Acetaminoessigsäure, Acetylglycin, Acetursäure $C_4H_7O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 354; E I 473). *B.* Bei kurzem Erwärmen einer Lösung von Glycin in Eisessig mit der berechneten Menge Acetanhydrid (DAKIN, *J. biol. Chem.* **82**, 443). Bei der Einw. von Keten auf eine wäßr. Glycin-Lösung (BERGMANN, D.R.P. 453577; *C.* **1928** I, 2663; *Frdl.* **16**, 237). Neben Benzaldehyd beim Erhitzen des Betains $C_6H_5\cdot CH{:}\overset{+}{N}(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot \overset{-}{O}$ (Syst. Nr. 630) mit Wasser (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* **55**, 1373). Aus Glycin und 1.4-Diacetyl-2.5-dioxo-piperazin in kalter Natronlauge, neben 2.5-Dioxo-piperazin (BE., DU VIGNEAUD, ZERVAS, *B.* **62**, 1911). — Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 642, 643; *C.* **1928** II, 622. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Glycerin herabgesetzt (ESCOLME, LEWIS, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 659; *C.* **1928** I, 1490). Potentiometrische Titration wäßr. Lösungen: ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 294; *C.* **1921** I, 614.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Acetursäure und acetursaurem Natrium liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platin-Anode bei 16° Essigsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak sowie in geringer Menge Formaldehyd und Ameisensäure (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 708). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure in wäßr. Lösung und bei Gegenwart von Glycerin, Propylalkohol oder Kaliumchlorid: ESCOLME, LEWIS, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 652, 654, 656, 657; *C.* **1928** I, 1490. Wird durch siedende 5n-Lauge gespalten, durch siedende 0,1n-Lauge jedoch nicht angegriffen (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **140**, 108). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5); reagiert analog mit Salicylaldehyd, Piperonal und 4-Nitro-benzaldehyd (DAKIN, *J. biol. Chem.* **82**, 443). Beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 190—200° erhält man Acetanilid, Acetylglycin-anilid, Acetyldiglycin-anilid und 2.5-Dioxo-piperazin (HUGOUNENQ, FLORENCE, COUTURE, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 674; *C.* **1924** II, 2641). — Wird durch Erepsin aus Schweinedarm nicht gespalten (v. EULER, JOSEPHSON, *H.* **157**, 134). — $NaC_4H_6O_3N + 3H_2O$. Krystalle (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 708). — Verbindung mit Guanidin $C_4H_7O_3N + CH_5N_3$. *B.* Aus Acetylglycinäthylester und Guanidin (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **180**, 89). Krystalle (aus Alkohol). F: 217—218°.

Chloracetaminoessigsäure, Chloracetyl-glycin $C_4H_6O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Glycin mit Chloracetylchlorid und 1n-Natronlauge unter Kühlung (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **61**, 450). — Krystalle (aus Äther). F: 98—100°. Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Äther und heißem Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Dichloracetaminoessigsäure, Dichloracetyl-glycin $C_4H_5O_3NCl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin und Dichloracetylchlorid in 1n-Natronlauge bei —4° (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 222; *C.* **1929** I, 2320). — Säulen. F: 125—126° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Acetaminoessigsäure-äthylester, Acetursäureäthylester $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 354; E I 474). *B.* Beim Behandeln von Glycinäthylester in wäßr. Lösung mit Keten (BERGMANN, D.R.P. 453577; *C.* **1928** I, 2663; *Frdl.* **16**, 237). Durch Erwärmen von Glycinylesterhydrochlorid mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem

Wasserbad (CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 322). — Kp_{11}: 145°, Kp_2: 106° (CH., P.). — Wird durch Kochen mit Barytwasser zu Acetursäure und Glycin verseift (CH., P.). Liefert mit Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad 5-Äthoxy-2-methyl-oxazol (KARRER, GRÄNACHER, *Helv.* **7**, 774). Gibt mit Phosphorpentasulfid 5-Äthoxy-2-methyl-thiazol (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, Nr. 528, S. 18; *C.* **1926** I, 3402).

[Acetylglycyl]-äthylamin, Acetursäure-äthylamid $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von Acetursäureäthylester mit wasserfreiem Äthylamin im Rohr (GRÄNACHER, SCHELLING, SCHLATTER, *Helv.* **8**, 881). — Blättchen (aus Toluol). F: 144°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, Toluol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol.

Acetaminoacetonitril, N-Cyanmethyl-acetamid, Acetursäurenitril $C_4H_6ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Aminoacetonitril mit Acetanhydrid (JOHNSON, GATEWOOD, *Am. Soc.* **51**, 1817). — F: 77°. — Liefert mit Schwefelwasserstoff in wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 10° Acetaminothioacetamid.

Methyl-chloracetyl-glycin, Chloracetyl-sarkosin $C_5H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Sarkosin mit Chloracetylchlorid und 1 n-Natronlauge unter Kühlung (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **61**, 450). — Krystalle (aus Chloroform). F: 95—98°. Sehr leicht löslich in Aceton und heißem Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Methyl-[α-brom-propionyl]-glycin, [α-Brom-propionyl]-sarkosin $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Sarkosin mit α-Brom-propionylchlorid und 1n-Natronlauge unter Kühlung (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 262). — Krystalle. F: 84°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

[β-Chlor-butyryl]-glycin $C_6H_{10}O_3NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin und β-Chlor-butyrylchlorid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 204; *C.* **1929** I, 2318). — Spieße (aus Äther + Petroläther). F: 122°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform.

[α-Brom-isovaleryl]-glycin $C_7H_{12}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 356). *B.* Aus Glycin und α-Brom-isovalerylbromid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 265; *C.* **1929** I, 2321). — Prismen (aus Wasser). F: 136—138° (unkorr.).

Isovalerylglycin-äthylester $C_9H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und Isovalerylchlorid in absol. Äther (KARRER, Mitarb., *Helv.* **8**, 208). — Kp_{11}: 154°. — Liefert mit Phosphorpentachlorid in Chloroform 5-Äthoxy-2-isobutyl-oxazol.

Methyl-[α-brom-isovaleryl]-glycin, [α-Brom-isovaleryl]-sarkosin $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Sarkosin mit α-Brom-isovalerylchlorid und 1 n-Natronlauge unter Kühlung (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 262). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 76—77°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, unlöslich in Petroläther.

[α-Brom-n-caproyl]-glycin $C_8H_{14}O_3NBr = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycin und α-Brom-n-caproylchlorid in kalter 1 n-Natronlauge (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2273). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 114—115°.

n-Caproylglycinäthylester $C_{10}H_{19}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und n-Caproylchlorid in Äther unter Kühlung (KARRER, Mitarb., *Helv.* **8**, 208). — Kp_{11}: 171°.

Capryloylglycinäthylester $C_{12}H_{23}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und Caprylsäurechlorid in Äther unter Kühlung (KARRER, Mitarb., *Helv.* **8**, 207). — F: 32°. Kp_{11}: 189°.

Lauroylglycinäthylester $C_{16}H_{31}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester und Laurinsäurechlorid in Äther (KARRER, Mitarb., *Helv.* **8**, 207). — Krystalle (aus Äther). F. 62°.

Palmitoylglycinäthylester $C_{20}H_{39}O_3N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 476). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentoxyd in siedendem Chloroform 5-Äthoxy-2-n-pentadecyl-oxazol (MIYAMICHI, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 116; *C.* **1928** I, 349).

Oxamidsäure-essigsäure, Carboxymethyl-oxamidsäure $C_4H_5O_5N = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 357). *B.* Bei längerem Aufbewahren von Glycylglycin mit Chlorogensäure

(Syst. Nr. 1159) in Natriumcarbonat-Lösung in Gegenwart von Toluol oder Chloroform (OPARIN, *Bio. Z.* **124**, 92).

Succinyldiglycin-diäthylester $C_{12}H_{20}O_6N_2 = [-CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Succinylchlorid und Glycinäthylester in Benzol unter guter Kühlung (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 313). — Prismen (aus Alkohol). F: 127°. Löslich in Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther. — Gibt mit Hydrazinhydrat unter Kühlung Succinyldiglycin-dihydrazid; beim Kochen mit alkoh. Hydrazinhydrat-Lösung erhält man ein bei 225° schmelzendes Hydrazid, das mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 196° liefert.

Succinyldiglycin-dihydrazid $C_8H_{16}O_4N_6 = [-CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2]_2$. *B.* Aus Succinyldiglycin-diäthylester und Hydrazinhydrat unter Kühlung (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 314). — Täfelchen (aus Wasser + Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert mit Benzaldehyd ein bei 238° schmelzendes Kondensationsprodukt.

[β-Hydrazinoformyl-propionyl]-glycin-hydrazid, „Hydrazidosuccinylglycinhydrazid" $C_6H_{13}O_3N_5 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Succinimidoessigsäure-äthylester und überschüssigem Hydrazinhydrat unter guter Kühlung (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 303). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 167° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_6H_{13}O_3N_5 + 2HCl$. Nädelchen. F: 174°.

Diisopropylidenderivat, „Diacetonhydrazidosuccinylglycinhydrazid" $C_{12}H_{21}O_3N_5 = (CH_3)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [β-Hydrazinoformyl-propionyl]-glycin-hydrazid mit überschüssigem Aceton (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 304). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Äther.

[β-Azidoformyl-propionyl]-glycin-azid, „Azidosuccinylglycinazid" $C_6H_7O_3N_7 = N_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure auf [β-Hydrazinoformyl-propionyl]-glycinhydrazid unter guter Kühlung (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 305). — Blättchen, die in der Flamme lebhaft verpuffen. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure Glycinäthylester-hydrochlorid und Bernsteinsäurediäthylester. Beim Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung entsteht 2.4-Dioxo-3-[carbonyl-amino-methyl]-hexahydropyrimidin. Die Lösung in Äther liefert mit Anilin [β-(ω-Phenyl-ureido)-propionyl]-glycin-anilid, neben geringen Mengen einer krystallinen Verbindung vom Schmelzpunkt 195°.

[γ-Chlorformyl-butyryl]-glycin-äthylester, „Glutarsäureglycinesterhalbchlorid" $C_9H_{14}O_4NCl = ClOC \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Glutarsäuredichlorid und Glycinäthylester-hydrochlorid in Benzol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 321). — Dickes gelbliches Öl. Kp_{14}: 179—180°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

[γ-Aminoformyl-butyryl]-glycin-amid, „Amidoglutarsäureglycinamid" $C_7H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Überschichten von [γ-Chlorformyl-butyryl]-glycin-äthylester mit starkem Ammoniak und Aufbewahren in der Kälte unter Luftabschluß (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 322). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 188° (unter Braunfärbung). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Alkohol.

[γ-Hydrazinoformyl-butyryl]-glycin-hydrazid, „Hydrazidoglutarsäureglycinhydrazid" $C_7H_{15}O_3N_5 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei langsamem Eintragen von [γ-Chlorformyl-butyryl]-glycin-äthylester in Hydrazinhydrat unter Kühlung (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 322). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 166° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_7H_{15}O_3N_5 + 2HCl$. Krystalle. F: 190° (Zers.).

[γ-Azidoformyl-butyryl]-glycin-azid, „Azidoglutarsäureglycinazid" $C_7H_9O_3N_7 = N_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln von [γ-Hydrazinoformylbutyryl]-glycin-hydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Eiskühlung (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 324). — Dickes Öl, das in der Flamme lebhaft verpufft. Ist an der Luft einige Zeit beständig. [GOTTFRIED]

Carboxyaminoessigsäure, Glycin-N-carbonsäure, „Carbaminoessigsäure" $C_3H_5O_4N = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 358). Das Bariumsalz gibt beim trocknen Erhitzen auf 150° Bariumcarbonat, Glycin und andere Produkte (BLANCHETIÈRE, *C. r.* **176**, 1631). Geschwindigkeit der Zersetzung des Bariumsalzes durch Kalium- bzw. Natriumhypobromit-Lösung: GOLDSCHMIDT, *H.* **165**, 154; BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 143.

Ureidoessigsäure, Aminoformylglycin, Hydantoinsäure $C_3H_6O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 359; E I 477). Für die von Hydantoinsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $H_2N\cdot\overset{\delta}{C}O\cdot\overset{\gamma}{N}H\cdot\overset{\beta}{C}H_2\cdot\overset{\alpha}{C}O_2H$. — *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach subcutaner Injektion von Hydantoin (GAEBLER, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **23**, 479; *C.* **1927** I, 1181). — Aus Glycin und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1797). Beim Kochen von δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure, Biuret-essigsäure-(1) oder δ-Cyan-hydantoinsäure mit Barytwasser (FROMM, *A.* **447**, 265, 267, 269). — Schmilzt im offenen Röhrchen bei 160—161° (D., B.). — Wird durch Magen- und Sojabohnen-Urease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230). Verhalten im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion des Natriumsalzes: GAEBLER, KELTCH, *J. biol. Chem.* **70**, 769.

[Carbäthoxyamino - formyl] - glycin, Harnstoff - N - carbonsäureäthylester - N'-essigsäure, δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure (fälschlich als „Allophanylessigsäureäthylester bezeichnet) $C_6H_{10}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt der von SAIZEW (*A.* **135** [1865], 229) als ω-Carboxy-hydantoinsäure-äthylester (H 4, 361) beschriebenen Verbindung zu (FROMM, *A.* **447**, 261). — *B.* Beim Erwärmen von δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure-äthylester mit 1 Mol 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad (FROMM, *A.* **447**, 266). Durch Einw. von salpetriger Säure auf δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure-amid (F.). — Nadeln (aus Wasser). F: 191°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Hydantoinsäure. Gibt beim Aufbewahren mit wäßr. Ammoniak das Ammoniumsalz der Biuretessigsäure-(1).

Allophanylaminoessigsäure, Allophanylglycin, Biuret-essigsäure-(1), δ-Amino-formyl-hydantoinsäure $C_4H_7O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz bildet sich aus δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure beim Aufbewahren mit wäßr. Ammoniak (FROMM, *A.* **447**, 268). — Krystalle (aus Wasser). F: 184—186° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Hydantoinsäure. Erhitzen des Ammoniumsalzes ergibt Biuret-essigsäure-(1)-amid.

[ω-Cyan - ureido] - essigsäure, [Cyanaminoformyl] - glycin, δ-Cyan-hydantoinsäure $C_4H_5O_3N_3 = NC\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus [ω-Cyan-guanidino]-essigsäure beim Behandeln mit salpetriger Säure oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder anderen verd. Säuren (FROMM, *A.* **442**, 147; **447**, 260, 264). — Blättchen (aus viel heißem Wasser). F: 255—257° (Zers.). Löslich in Natronlauge und Ammoniak; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Hydantoinsäure. Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf hohe Temperaturen unter Druck wird Ammoniak abgespalten.

Harnstoff-N.N'-diessigsäure, Carbonyldiglycin $C_5H_8O_5N_2 = CO(NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ (H 359). Diese Konstitution kommt der früher als β-Form des Carboxy-glycyl-glycins (H 4, 372) aufgefaßten Verbindung zu (WESSELY, KEMM, *H.* **174**, 306). — *B.* Aus dem Diäthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge oder 1 n-Natronlauge auf dem Wasserbad (W., JOHN, *H.* **170**, 182; W., K., *H.* **174**, 317). Beim Erwärmen von Harnstoff-N.N'-dimalonsäure-tetraäthylester (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **188**, 177; *Bl.* [4] **49** [1931], 50; C., *Bl.* [4] **49**, 52) oder Hydantoinessigsäure-(3) mit Natronlauge auf dem Wasserbad (W., K., *H.* **174**, 313; GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* **10**, 808). — Nadeln (aus Wasser). F: 204—206° (Zers.) (W., K.); erweicht bei langsamem Erhitzen bei 208°, schmilzt bei sehr raschem Erhitzen oberhalb 230° unter Zersetzung (L., C., *Bl.* [4] **49**, 50; C., *Bl.* [4] **49**, 52). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton (C.). — Liefert bei kurzem Erwärmen mit alkoh. Salzsäure Carbonyldiglycin-diäthylester (W., K.; L., C., *C. r.* **188**, 177; *Bl.* [4] **49**, 50; C., *Bl.* [4] **49**, 53). Bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (L., C.) oder Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht Hydantoin-essigsäure-(3) (W., J.). Beständig gegen Natriumhypobromit-Lösung (BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 144). — Wird durch Erepsin nicht gespalten (WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 641, 644).

Cyanamino - essigsäure, Cyanglycin $C_3H_4O_2N_2 = NC\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* In geringer Menge aus Mononatriumcyanamid und dem Natriumsalz der Chloressigsäure in Wasser auf dem Wasserbad; weniger gut aus Dinatriumcyanamid und Chloressigsäure in wäßr. Lösung unter mäßiger Kühlung (FROMM, *A.* **442**, 135, 147). — Flocken (aus Alkohol), die an der Luft braun werden und zerfließen. Zersetzt sich bei 230—265°. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. — Wird beim Eindampfen mit Mineralsäuren oder Alkalien verseift. Beim Aufbewahren mit Ammoniumchlorid in Wasser entsteht das Hydrochlorid der Guanidinoessigsäure. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin bildet sich ein öliges Benzoat. Beim Kochen mit Anilin entsteht N.N'-Diphenyl-

harnstoff. Gibt mit Kupferacetat einen hellblauen, mit Sublimat einen weißen, mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag und mit Phosphorwolframsäure eine weiße Fällung.

Guanidinoessigsäure, Guanylglycin, Glykocyamin $C_3H_7O_2N_3$ = HN:C(NH_2)·NH·CH_2·CO_2H bzw. desmotrope Form (H 359; E I 477). *B.* Bei der Einw. von Bariumpermanganat auf Galegin (S. 672) in siedender 5%iger Schwefelsäure (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 831). Das Hydrochlorid entsteht beim Aufbewahren einer wäßr. Lösung von Cyanamino-essigsäure mit Ammoniumchlorid (FROMM, *A.* **442**, 148). Beim Kochen von [ω-Cyan-guanidino]-essigsäure mit Barytwasser, neben anderen Produkten (F., *A.* **442**, 148). — *Darst.* Man vermischt die wäßr. Lösungen von Glycinhydrochlorid und Natriumcyanamid und versetzt mit konz. Salzsäure (F., *A.* **442**, 138, 148). — Tafeln (aus Wasser). F: 270—280° (B., WH.). — Eine kurze Übersicht über das physiologische Verhalten s. bei M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 292. Wird durch ein Ferment aus Rinderleber in Harnstoff und Glycin gespalten (KARASHIMA, *H.* **177**, 44; vgl. a. TH. BERSIN in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 591). Zur Überführung in Kreatin und Kreatinin im Organismus vgl. PALLADIN, WALLENBURGER, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **8** [1914], 1435; *C.* **1925** I, 2236; STUBER, RUSSMANN, PROEBSTING, *Bio. Z.* **143**, 223; STU., STERN, *Bio. Z.* **191**, 363. Wirkt erniedrigend auf den Blutdruck (MAJOR, WEBER, *Bl. Johns Hopkins Hosp.* **42**, 207; *C.* **1928** I, 2844). — Gibt mit einer alkal. Lösung von α-Naphthol und Natriumhypochlorit eine rote Färbung (SAKAGUCHI, *J. Biochem. Tokyo* **5**, 27; *C.* **1925** II, 1547; POLLER, *B.* **59**, 1928).

Pikrat $C_3H_7O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 199° (FROMM, *A.* **442**, 148), 202° (BARGER, WHITE, *Biochem. J.* **17**, 832).

[ω-Cyan-guanidino]-essigsäure, Cyanguanyl-glycin, Dicyandiamid-essigsäure $C_4H_6O_2N_4$ = NC·NH·C(:NH)·NH·CH_2·CO_2H bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. FROMM, *A.* **442**, 136; **447**, 260. — *B.* Aus einer Lösung von Dinatriumcyanamid in Wasser und Chloressigsäure unter mäßiger Kühlung, neben anderen Produkten (F., *A.* **442**, 144). — Krystallpulver (aus viel heißem Wasser). Zersetzt sich bei 220—240°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder anderen verd. Säuren δ-Cyan-hydantoinsäure (FROMM, *A.* **442**, 147; **447**, 264). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° werden 2 Mol Ammoniak abgespalten (F., *A.* **442**, 146). Beim Kochen mit Barytwasser erhält man Guanidinoessigsäure und andere Produkte (F., *A.* **442**, 148). Wird beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Glycin und Ammoniak, beim Kochen mit Anilin unter Abspaltung von N.N'-Diphenyl-harnstoff gespalten (F., *A.* **442**, 145, 147).

Salze: FROMM, *A.* **442**, 145. Natriumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). — Hydrochlorid. $C_4H_6O_2N_4$ + HCl. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 205°. Spaltet beim Kochen mit Wasser Salzsäure ab. — Sulfat $2C_4H_6O_2N_4 + H_2SO_4$. Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). F: 188°. — Nitrat. Nadeln. — Phosphat. Nadeln. F: 196°. — Phosphormolybdat. Gelbe Krystalle. — Phosphorwolframat. Nadeln (aus Wasser). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle, die sich bei 220—240° zersetzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Chloracetat. Blätter. F: 192°. Leicht löslich in Wasser. — Saures Oxalat $C_4H_6O_2N_4 + 2C_2H_2O_4$. Krystallpulver. F: 183°. — Pikrat $C_4H_6O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. F: 195°.

N'-Guanyl-guanidin-N-essigsäure, Biguanid-essigsäure-(1) $C_4H_9O_2N_5$ = HN:C(NH_2)·NH·C(:NH)·NH·CH_2·CO_2H bzw. desmotrope Form (E I 477). *B.* Das Hydrochlorid bildet sich aus Biguanid und Chloressigsäureäthylester in heißem verdünntem Alkohol, neben anderen Produkten (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1396). — Das Hydrochlorid gibt mit Kupfersulfat eine rote Kupferverbindung (SL., TSCH., *B.* **62**, 1397). — Wirkung des Hydrochlorids auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 295; *C.* **1929** II, 1938. — $C_4H_9O_2N_5$ + HCl. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 148°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aceton (SL., TSCH.).

1.1-Dimethyl-biguanid-essigsäure-(5) $C_6H_{13}O_2N_5$ = $(CH_3)_2N$·C(:NH)·NH·C(:NH)·NH·CH_2·CO_2H bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid bildet sich aus 1.1-Dimethylbiguanid und Chloressigsäure-äthylester in heißem Alkohol, neben anderen Produkten (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **62**, 1397). — Beim Kochen mit Natronlauge wird Ammoniak abgespalten (SL., TSCH.). — Wirkung des Hydrochlorids auf den Zuckerstoffwechsel: HESSE, TAUBMANN, *Ar. Pth.* **142**, 295; *C.* **1929** II, 1938. — Das Hydrochlorid gibt mit Kupfersulfat und Ammoniak eine rote Kupferverbindung (SL., TSCH.). — $C_6H_{13}O_2N_5$ + HCl. Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 178—180° (SL., TSCH.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[Carbäthoxy-amino]-essigsäure-äthylester, Carbäthoxy-glycin-äthylester, Urethanessigsäure-äthylester $C_7H_{13}O_4N$ = C_2H_5·O_2C·NH·CH_2·CO_2·C_2H_5 (H 361; E I 478). *B.* Neben anderen Produkten durch Umsetzung von Glycinäthylester mit Schwefelkohlenstoff in Äther, Schütteln des entstandenen Salzes mit Chlorameisensäureäthylester

und Destillation des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (JOHNSON, RENFREW, *Am. Soc.* **47**, 242). — Kp_5: 115—117°.

Ureidoessigsäure-äthylester, Hydantoinsäureäthylester $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 361). *B.* Aus Glycinäthylester und Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1797). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 134—135° (D., B.). — Entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung 1 Atom Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 335). Gibt bei der Einw. von Xanthydrol in Essigsäure δ-Xanthyl-hydantoinsäure-äthylester (FOSSE, HAGÈNE, DUBOIS, *C. r.* **177**, 331).

Harnstoff-N-carbonsäure-N'-essigsäureäthylester, ω-Carboxy-hydantoinsäureäthylester, Allophansäure-ω-essigsäureäthylester $C_6H_{10}O_5N_2 = HO_2C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 361). Ist von FROMM (*A.* **447**, 261) als δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure (S. 792) erkannt worden.

Harnstoff-N-carbonsäure-N'-essigsäure-diäthylester, δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure-äthylester $C_8H_{14}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei mehrtägigem Kochen von Kaliumcyanat mit Chloressigsäure-äthylester in Alkohol (FROMM, *A.* **447**, 265). — Schuppen (aus Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol 2 n-Natronlauge auf dem Wasserbad δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure. Bei kürzerem Aufbewahren mit 25%igem wäßrigem Ammoniak entsteht δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure-amid, bei längerem Aufbewahren Biuret-essigsäure-(1)-amid. Kochen mit Anilin ergibt N.N'-Diphenyl-harnstoff.

Allophanylaminoessigsäure-äthylester, Biuret-essigsäure-(1)-äthylester, δ-Aminoformyl-hydantoinsäureäthylester $C_6H_{11}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 361). Die von EPPINGER (*B. Ph. P.* **6** [1905], 291) unter dieser Bezeichnung beschriebene, aus Hydantoinsäure-äthylester erhaltene Verbindung war verunreinigtes Ausgangsmaterial (FROMM, *A.* **447**, 270). — *B.* Beim Kochen von Biuret-essigsäure-(1) in Alkohol mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (F., *A.* **447**, 269). — Nadeln (aus Wasser). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol.

Harnstoff-N.N'-diessigsäure-diäthylester, Carbonyldiglycin-diäthylester $C_9H_{16}O_5N_2 = CO(NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 362). Diese Konstitution kommt auch der früher als β-Form des Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylesters (H 4, 374) aufgefaßten Verbindung zu (WESSELY, KEMM, *H.* **174**, 308). — Zur Bildung aus Glycinäthylester und Phosgen in Toluol vgl. W., K., *H.* **174**, 314; GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* **10**, 806. Beim Verestern von Carbonyldiglycin mit alkoh. Salzsäure (W., K., *H.* **174**, 313; LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **188**, 177; *Bl.* [4] **49** [1931], 50; C., *Bl.* [4] **49**, 52) oder mit Diazoäthan (W., K., *H.* **174**, 317). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther) (C., *Bl.* [4] **49**, 53). F: 148° (korr.) (W., K., *H.* **174**, 314), 147° (C., *Bl.* [4] **49**, 53). Der Schmelzpunkt sinkt beim Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol + Äther oder Benzol, erreicht aber durch kurze Behandlung mit alkoholischer oder ätherischer Salzsäure wieder den normalen Wert (W., K., *H.* **174**, 315; vgl. jedoch L., C., *Bl.* [4] **49**, 322; C., *Bl.* [4] **49**, 328). Löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Essigester, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Methylisoamyläther und Ligroin (C., *Bl.* [4] **49**, 53). — Geht beim Erwärmen mit 0,43 n-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad in Hydantoin-essigsäure-(3) über (WESSELY, MAYER, KEMM, *M.* **50**, 448). Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoh. Salzsäure Hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **188**, 177); bei 24-stdg. Erwärmen mit konz. Salzsäure und Äther auf dem Wasserbad entsteht Hydantoin-essigsäure-(3) (GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* **10**, 807). — Wird durch Erepsin und Trypsin + Kinase nicht gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 502, 515; *C.* **1928** II, 578).

N'.N''-Diacetyl-guanidin-N-essigsäureäthylester, ω.ω'-Diacetyl-glykocyaminäthylester $C_9H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N:C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Triacetylanhydroarginin (Syst. Nr. 3427) mit Glycinäthylester in Äther bei Zimmertemperatur (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **172**, 282). —Tafeln (aus Alkohol). F: 98—99° nach geringem Sintern. Leicht löslich in Methanol, Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Alkohol und Wasser, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° das Hydrochlorid des Glykocyamidins (Syst. Nr. 3587).

Azodicarbonsäure-bis-[(carbäthoxy-methyl)-amid], „Azodicarbon-diglycinester" $C_{10}H_{16}O_6N_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Azodicarbonsäure-diäthylester mit Glycinäthylester in Äther (J. H. BLOM, Dissert. [Kiel 1923], S. 22). — Hellgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 108° (B.). Leicht löslich in Acetonitril und in siedendem Methanol (B.). — Liefert beim Erhitzen mit Isopren in absol. Alkohol im Rohr auf 100° 4-Methyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridazin-dicarbonsäure-(1.2)-bis-[(carbäthoxy-methyl)-amid] (DIELS, ALDER, *A.* **450**, 245).

[Äthoxy-thioformyl]-glycin-äthylester $C_7H_{13}O_3NS = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [Carbäthoxy-methyl]-isothiocyanat mit absol. Alkohol anfangs auf dem Wasserbad, später auf 125° (JOHNSON, RENFREW, *Am. Soc.* **47**, 243). — Öl. Kp_{10}: 135—140° (Zers.).

Thioharnstoff-N.N'-diessigsäure-monoäthylester, Thiocarbonyldiglycin-monoäthylester $C_7H_{12}O_4N_2S = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Umsetzung von [Carbäthoxy-methyl]-isothiocyanat mit Glycinäthylester in Äther (JOHNSON, RENFREW, *Am. Soc.* **47**, 244). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure 2-Thio-hydantoin-essigsäure-(3).

Thioharnstoff-N.N'-diessigsäure-diäthylester, Thiocarbonyldiglycin-diäthylester $C_9H_{16}O_4N_2S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Als Hauptprodukt bei der Einw. von [Carbäthoxy-methyl]-isothiocyanat auf Glycinäthylester in Äther (JOHNSON, RENFREW, *Am. Soc.* **47**, 243). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 85—87°. Löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure 2-Thiohydantoin-essigsäure-(3).

Ureidoessigsäure-butylester, Hydantoinsäurebutylester $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Glycinbutylester-hydrochlorid mit Kaliumcyanat in Wasser (MORGAN, *Soc.* **1926**, 81). — Nadeln (aus Wasser). F: 119°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

Ureidoacetamid, Hydantoinsäureamid $C_3H_7O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 362). *B.* Zur Bildung aus Hydantoinsäureäthylester und wäßr. Ammoniak vgl. FROMM, *A.* **447**, 264, 269. — F: 204° (Zers.) (FR.). — Bleibt im Gegensatz zu den Angaben von EPPINGER (*B. Ph. P.* **6** [1905], 291) bei der Einw. von Kaliumcyanat und Schwefelsäure unverändert (FR.). Liefert bei der Einw. von Xanthydrol in Essigsäure δ-Xanthyl-hydantoinsäure-amid (FOSSE, HAGÈNE, DUBOIS, *C. r.* **177**, 332).

Harnstoff-N-carbonsäureäthylester-N'-essigsäureamid, δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure-amid $C_6H_{11}O_4N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 24-std. Aufbewahren von δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure-äthylester mit 25%igem wäßrigem Ammoniak (FROMM, *A.* **447**, 267). — Nadeln (aus Wasser). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei mehrtägigem Stehen mit 25%igem wäßrigem Ammoniak Biuret-essigsäure-(1)-amid, beim Behandeln mit salpetriger Säure δ-Carboxy-hydantoinsäure.

Allophanylaminoacetamid, Biuret-essigsäure-(1)-amid $C_4H_8O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 362). Das von EPPINGER (*B. Ph. P.* **6** [1905], 291) unter dieser Bezeichnung beschriebene Präparat vom Schmelzpunkt 170° war verunreinigtes Hydantoinsäureamid (FROMM, *A.* **447**, 264, 270). — *B.* Beim trocknen Erhitzen des Ammoniumsalzes der Biuret-essigsäure-(1) (F., *A.* **447**, 268). Bei mehrtägigem Aufbewahren von δ-Carbäthoxy-hydantoinsäureäthylester oder von δ-Carbäthoxy-hydantoinsäure-amid mit 25%igem wäßrigem Ammoniak (F., *A.* **447**, 267). — Krystalle (aus Wasser). F: 225° (Zers.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Behandeln mit Nitrit in saurer Lösung oder mit Bromlauge vollständig zersetzt.

Harnstoff-N.N'-diessigsäure-diamid, Carbonyldiglycin-diamid $C_5H_{10}O_3N_4 = CO(NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Diese Konstitution kommt der von E. FISCHER (*B.* **36** [1903], 2097) als β-Form des Ureido-acetyl-glycin-amids (H **4**, 376) beschriebenen Verbindung zu (WESSELY, KEMM, *H.* **174**, 309, 312, 318; **180**, 64 Anm.; LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **188**, 179; *Bl.* [4] **49** [1931], 320). — *B.* Beim Aufbewahren von Harnstoff-N.N'-diessigsäure-diäthylester mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur (GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* **10**, 806). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf Hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester (GR., LA., *Helv.* **10**, 805), neben dem Amid der Hydantoin-essigsäure-(3) (LO., CE., *C. r.* **188**, 178; *Bl.* [4] **49** [1931], 315). — Blättchen (aus Wasser). Beginnt bei 240° sich zu zersetzen (LO., CE., *C. r.* **188**, 179) und schmilzt gegen 260° unter Verkohlung (LO., CE., *Bl.* [4] **49**, 315, 321). — Liefert mit 1 n-Salzsäure auf dem Wasserbad Hydantoin-essigsäure-(3) (GR., LA., *Helv.* **10**, 807).

Ureidoessigsäure-ureid, Hydantoinsäureureid, „Glykolyldiharnstoff" $C_4H_8O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 362). Die von EPPINGER (*B. Ph. P.* **6** [1905], 291) unter dieser Bezeichnung beschriebene, aus Hydantoinsäureamid erhaltene Verbindung war verunreinigtes Ausgangsmaterial (FROMM, *A.* **447**, 264, 269).

Ureidoacetonitril, Cyanmethyl-harnstoff, Hydantoinsäurenitril, „Acetonitrilharnstoff" $C_3H_5ON_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$ (H 363). *B.* Zur Bildung aus Kaliumcyanat und Aminoacetonitril vgl. BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 239. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Hydantoin.

Ureidoacetyl-hydrazin, Hydantoinsäure-hydrazid $C_3H_8O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazin auf Hydantoinsäureäthylester (FOSSE, HAGÈNE, DUBOIS, *C. r.* **177**, 333) oder auf Hydantoin (F., H., D., *C. r.* **178**, 578). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 172—177° (Zers.) (F., H., D., *C. r.* **177**, 333). — Gibt bei der Einw. von Benzaldehyd Hydantoinsäure-benzalhydrazid; reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden (F., H., D., *C. r.* **178**, 579). Bei der Einw. von Xanthydrol in verd. Essigsäure entsteht δ-Xanthyl-hydantoinsäure-[Nβ-xanthyl-hydrazid] (F., H., D., *C. r.* **177**, 333).

[Methyl-carbomethoxy-amino]-essigsäure, Carbomethoxysarkosin $C_5H_9O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Sarkosin und Chlorameisensäuremethylester in Alkali (SIGMUND, WESSELY, *H.* **157**, 96). Beim Verseifen von Carbomethoxysarkosin-äthylester (S. 799) (S., W.). — Öl. Leicht löslich in Äther und Alkohol, etwas schwerer in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Thionylchlorid bei 40° [Sarkosin-N-carbonsäure]-anhydrid (Syst. Nr. 4298).

[α-Methyl-ureido]-essigsäure, N-Methyl-N-carboxymethyl-harnstoff, β-Methylhydantoinsäure $C_4H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 363; E I 478). *B.* Beim Erhitzen von Kreatinin mit Barytwasser auf 100° (GAEBLER, *J. biol. Chem.* **69**, 620). — F: 142° (Zers.) bei raschem Erhitzen in geschlossener Capillare (G.). — Verhalten im Organismus des Hundes bei subcutaner Injektion: G., KELTCH, *J. biol. Chem.* **70**, 771.

[α-Methyl-guanidino]-essigsäure, N-Methyl-N-guanyl-glycin, Kreatin $C_4H_9O_2N_3 = HN{:}C(NH_2)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 363; E I 478). Literatur: A. HUNTER, Creatine and creatinine [London 1928]. — H. SICKEL in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 143. — F. KAYSER, Créatine et créatinine [Paris 1934]. — O. FÜRTH in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergw. Bd. II [Jena 1934], S. 205; Bd. III [Jena 1936], S. 617. — E. F. TERROINE, Créatine et créatinine [Paris 1938]. — J. VAGUE, J. DUNAN, La créatine, étude physicopathologique [Paris 1939]. — M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 255—297, 310, 316, 556. — Zur Konstitution vgl. HYND, MACFARLANE, *Biochem. J.* **20**, 1269; FEARON, *Analyst* **62** [1937], 589.

Vorkommen und Bildung.

Über Vorkommen von Kreatin im Fleisch von Mollusken vgl. ALBRECHT, *J. biol. Chem.* **45**, 400; OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 65; *C.* **1925** I, 1091. In Ovarien von Lepidosteus platystomus (NELSON, GREENE, *J. biol. Chem.* **49**, 51). Kreatingehalt von Fischmuskeln bzw. Fischfleich: G., N., *J. biol. Chem.* **49**, 59; O., *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 3; *C.* **1925** I, 1091; HUNTER, *J. biol. Chem.* **81**, 516; von Froschmuskeln: RIESSER, *H.* **120**, 205; DULIÈRE, *Biochem. J.* **23**, 921. Kreatin findet sich in den Muskeln der Riesenschlangen Python moturus und Python reticulatus (KEIL, LINNEWEH, POLLER, *Z. Biol.* **86**, 187; *C.* **1927** II, 1483). In der Allantoisflüssigkeit des Hühnerembryos (KAMEI, *H.* **171**, 112). In der Perikardialflüssigkeit des Seiwals (Balaenoptera borealis Less.) (SUDZUKI, *C.* **1922** III, 304). Im Stierhoden (MORINAKA, *H.* **124**, 260; H. MÜLLER, *Z. Biol.* **82**, 574; *C.* **1925** II, 660). Im Blutplasma bei Kreatinurie (PLASS, *J. biol. Chem.* **56**, 20, 27). Liegt im lebenden Muskel vorwiegend in Form von Kreatinphosphorsäure (S. 798) vor (FISKE, SUBBAROW, *J. biol. Chem.* **81**, 676). Kreatingehalt von Organen (Muskeln, Leber usw.) der weißen Ratte: CHANUTIN, *J. biol. Chem.* **75**, 553; verschiedener Muskeln und des Gehirns von Kaninchen: RIESSER, *H.* **120**, 190; verschiedener Muskeln von Pferden und Rindern: HAHN, SCHÄFER, *Z. Biol.* **78** [1923], 157. Zum Gehalt in Schweinefleisch vgl. SMORODINZEW, *H.* **123**, 126. Mehrtägiges Lagern von Rind- und Hammelfleisch in der Kälte ist ohne Einfluß auf den Kreatingehalt (CLIFFORD, *Biochem. J.* **19**, 998). Der Kreatingehalt in mit Natriumchlorid-Lösung konserviertem Fleisch beträgt nur etwa $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ der Norm (SM., ADOWA, *H.* **135**, 44). Zum Kreatingehalt von Kuhmilch vgl. BLEYER, KALLMANN, *Bio. Z.* **153**, 482. Kreatingehalt des Blutes von Menschen und Tieren unter normalen Verhältnissen: FEIGL, *Bio. Z.* **105**, 279; WANG, DENTLER, *J. biol. Chem.* **45**, 237; BEHRE, BENEDICT, *J. biol. Chem.* **52**, 25; FONTEYNE, INGELBRECHT, *C.* **1924** II, 1939; KOPLOWITZ, *Bio. Z.* **211**, 483; unter pathologischen Verhältnissen: BEH., BEN.; PLASS, *J. biol. Chem.* **56**, 20; FO., IN.

Über Bildung im Organismus und Ausscheidung im Harn vgl. a. neben der zu Beginn des Artikels aufgeführten Literatur H. H. MITCHELL, T. S. HAMILTON, The biochemistry of the aminoacids [New York 1929], S. 328, 472; E. LEHNARTZ, Einführung in die chemische Physiologie [Berlin 1937], S. 392; F. KAYSER, Métabolismes des corps créatiniques [Paris 1934], S. 23. Zur Ausscheidung bei Tieren und Menschen während des Wachstums vgl. PALLADIN, *Pflügers Arch. Physiol.* **203**, 95; *C.* **1924** II, 492; PA., SSAWRON, *Bio. Z.* **191**, 2; HONDA, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **6**, 406; *C.* **1926** I, 2486; vgl. a. BEUMER, *C.* **1922** III, 71;

Terroine, Garot, *Arch. int. Physiol.* **27**, 74; *C.* **1927** I, 479. Ausscheidung bei gesunden und kranken Kindern: Schiff, Balint, *C.* **1922** I, 102; Iseke, *C.* **1922** I, 1344. Über den Einfluß der Ernährungsweise auf die Kreatin-Ausscheidung vgl. Gross, Steenbock, *J. biol. Chem.* **47**, 47; Cathcart, *Biochem. J.* **16**, 751; La Mendola, *C.* **1922** I, 368; McLaughlin, Blunt, *J. biol. Chem.* **58**, 282; Palladin, Kudrjawzewa, *Bio. Z.* **152**, 373; Ku., *H.* **141**, 105; Pa., *Pflügers Arch. Physiol.* **203**, 95; *C.* **1924** II, 492; *Bio. Z.* **154**, 107, 115; **161**, 139; Woodman, *Biochem. J.* **19**, 598; Pa., Utewski, Ferdmann, *Bio. Z.* **198**, 407; Terroine, Danmanville, *C. r.* **188**, 1439. Über Bildung und Ausscheidung unter pathologischen und künstlichen Bedingungen vgl. Bürger, *Z. exp. Med.* **12**, 1; *C.* **1921** III, 121; Read, *J. biol. Chem.* **46**, 281; Pa., Ku., *H.* **136**, 50; Pa., *Bio. Z.* **136**, 355; Schlossmann, *H.* **139**, 88; Riesser, Hamann, *H.* **143**, 63; Chanutin, Silvette, *J. biol. Chem.* **80**, 593; Pa., Ferdmann, *H.* **174**, 288; Pa., Ku., Ssawron, *H.* **179**, 12, 14. Der Kreatingehalt der Muskeln von Kaninchen wird durch Injektion von dl-ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin erhöht (Rie., *Ar. Pth.* **80** [1917], 200; Pa., Ku., Ss., *H.* **179**, 18). Vermehrte Bildung bzw. Ausscheidung von Kreatin im Tierkörper tritt ein nach Verabreichung von Guanidinsalzen (Wishart, *J. Physiol.* **53**, 441; *C.* **1920** III, 208; vgl. Ellis, *Biochem. J.* **22**, 932), von Guanidinessigsäure (Palladin, Wallenburger, *Izv. imp. Akad. Petrog.* [6] **8** [1914], 1435; *C.* **1925** I, 2236; Stuber, Russmann, Proebsting, *Bio. Z.* **143**, 223; Stu., Stern, *Bio. Z.* **191**, 363), von Cholin (Abderhalden, Buadze, *H.* **164**, 292; Ab., Möller, *H.* **170**, 214; Aoki, *C.* **1929** II, 1176) sowie von Adenin, Guanin, Nucleinsäuren, Histidin, Hydantoin und N-Methylhydantoin (Ab., Bu., *Med. Klinik* **25**, 11; *C.* **1929** I, 2897; Ab., *Naturwiss.* **17**, 293; *C.* **1929** II, 2353). Zur Beeinflussung der Bildung und Ausscheidung im Tierkörper durch Verabreichung von Arginin vgl. Gross, Steenbock, *J. biol. Chem.* **47**, 36, 39; Felix, Tomita, *H.* **128**, 41, 43; Ab., Mö., *H.* **170**, 214; Hyde, Rose, *J. biol. Chem.* **84**, 538. Kreatin entsteht neben Kreatinin bei der Einw. von Gemischen aus Gehirn- und Leberbrei oder Muskel- und Leberbrei von Hunden und Ratten auf Cholin in Gegenwart von Arginin oder Harnstoff (Ab., Bu., *H.* **164**, 301; Ab., Mö., *H.* **170**, 215, 221, 225). — *B.* Zur Bildung aus Kreatinin in wäßrigen und alkalischen Lösungen s. u. beim Gleichgewicht Kreatin ⇌ Kreatinin. — Zur *Darst.* aus Harn über das Kreatinin-Zinkchlorid-Doppelsalz vgl. a. P. Rona, Praktikum der physiologischen Chemie, 2. Teil [Berlin 1929], S. 509.

Physikalische Eigenschaften; chemisches Verhalten.

Zersetzt sich unter Aufschäumen bei ca. 291° (korr.) (Williams, Lasselle, *Am. Soc.* **48**, 537). Ist nicht piezoelektrisch (Hettich, Schleede, *Z. Phys.* **50**, 253; *C.* **1929** I, 1893). Adsorption aus wäßr. Lösung durch wasserhaltige Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Fullererde: Grettie, Williams, *Am. Soc.* **50**, 671; aus wäßr. Essigsäure durch Kohle: Sjollema, *Bio. Z.* **182**, 457. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: Abderhalden, Haas, *H.* **164**, 7; A., Rossner, *H.* **176**, 254; **178**, 156; Castille, Ruppol, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 643; *C.* **1928** II, 622; Graubner, *Z. exp. Med.* **63**, 539; *C.* **1929** I, 2068. Dissoziationskonstante als Base k_b: $4{,}80 \times 10^{-12}$ (berechnet aus dem Hydrolysegrad des Hydrochlorids bei 16—17°) (Hahn, Barkan, *Z. Biol.* **72** [1920], 35), $9{,}6 \times 10^{-12}$ (berechnet aus der potentiometrischen Titration mit Salzsäure bei 20°) (Eadie, Hunter, *J. biol. Chem.* **67**, 237, 243); über die Dissoziationskonstante k_b vgl. ferner Cannan, Shore, *Biochem. J.* **22**, 923; Meyerhof, Lohmann, *Bio. Z.* **196**, 63. — Neutralisationswärme bei 20°: M., L., *Bio. Z.* **196**, 64.

In wäßriger und alkalischer Lösung wird, sowohl von Kreatin wie von Kreatinin ausgehend, ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem beide Verbindungen in beträchtlicher Menge vorhanden sind, während sich in saurer Lösung praktisch nur Kreatinin findet; über den Einfluß der $[H^{\cdot}]$-Konzentration und der Temperatur auf das Gleichgewicht Kreatin ⇌ Kreatinin vgl. Hahn, Barkan, *Z. Biol.* **72** [1920], 27, 33, 308; Hahn, G. Meyer, *Z. Biol.* **78** [1923], 94, 112; Edgar, Wakefield, *Am. Soc.* **45**, 2242; E., Shiver, *Am. Soc.* **47**, 1180; Cannan, Shore, *Biochem. J.* **22**, 924. Beim Erhitzen von Kreatin mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 120—130° entsteht das Doppelsalz von Kreatinin mit Zinkchlorid (E., *J. biol. Chem.* **56**, 3). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure bei 110—126°: Kerp, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 565; *C.* **1927** I, 1902. Reduktionsvermögen für Kaliumferricyanid: E. G. Holmes, B. E. Holmes, *Biochem. J.* **20**, 596; Sjollema, *Bio. Z.* **82**, 457. Geschwindigkeit der Zersetzung durch Natriumhypobromit-Lösung: Brigl, Held, Hartung, *H.* **173**, 150. Reagiert nicht mit salpetriger Säure in Gegenwart von Eisessig; in Gegenwart von verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure erfolgt Abgabe von Stickstoff (Plimmer, *Soc.* **127**, 2656; Hynd, Macfarlane, *Biochem. J.* **20**, 1265; vgl. Reinwein, *Z. Biol.* **81**, 49; *C.* **1924** II, 656). Ammoniak-Entwicklung bei der Einw. von Methylglyoxal in siedendem Wasser: Neuberg, Kobel, *Bio. Z.* **188**, 209. Reaktion mit wäßr. Lösungen von Benzochinon und Toluchinon: Cooper, Haines, *Biochem. J.* **22**, 320.

Physiologisches Verhalten.

Geschwindigkeit der Umwandlung in Kreatinin bei Inkubation von Extrakten aus Hirn- und Muskelgeweben bei 37—38°: HAMMETT, *J. biol. Chem.* **59**, 349; zur Überführung von Kreatin in Kreatinin bei der Einw. von Muskelextrakt vgl. ferner HAMM., *J. biol. Chem.* **48**, 133, 143; **53**, 323. Einfluß auf die Synthese von Kreatinphosphorsäure im Muskelpreßsaft: LEHNARTZ, *H.* **184**, 26. Zur Speicherung in Organen wie Muskeln, Leber usw. nach Zuführung per os vgl. CHANUTIN, *J. biol. Chem.* **75**, 553; CH., BEARD, *J. biol. Chem.* **78**, 168; CH., SILVETTE, *J. biol. Chem.* **80**, 596; **85**, 182; BODANSKY, SCHWAB, BRINDLEY, *J. biol. Chem.* **85**, 321. Zur Ausscheidung im Harn nach Eingabe per os oder subcutaner bzw. intravenöser Injektion in unveränderter Form oder als Kreatinin vgl. HAHN, MEYER, *Z. Biol.* **78**, 108; *C.* **1923** III, 84; HAHN, SCHÄFER, *Z. Biol.* **80**, 197; *C.* **1924** I, 1952; BENEDICT, OSTERBERG, *J. biol. Chem.* **56**, 232, 239; CH., *J. biol. Chem.* **67**, 31; ROSE, ELLIS, HELMING, *J. biol. Chem.* **77**, 182; BOLLMAN, *J. biol. Chem.* **85**, 171; BODANSKY, SCHWAB, BRINDLEY, *J. biol. Chem.* **85**, 312. — Kreatin ist geschmacklos, für einige Individuen aber bitter (WILLIAMS, LASELLE, *Am. Soc.* **48**, 537). Einfluß auf verschiedene Blutbestandteile: LEITES, *Z. exp. Med.* **40**, 53; *C.* **1924** II, 197; BISCHOFF, SAHYUN, LONG, *J. biol. Chem.* **81**, 328, 338; HILL, MATTISON, *J. biol. Chem.* **82**, 679. Gefäßerweiternde Wirkung: BRODD, *Skand. Arch. Physiol.* **50**, 103, 135; *C.* **1927** I, 1691. Weitere Angaben s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1267.

Analytisches.

Literatur: P. RONA, Praktikum der physiologischen Chemie, 2. Teil [Berlin 1929], S. 509; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und NewYork 1940], S. 329. Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe der Krystallform: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 436. Gibt mit einem Gemisch von Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in verd. Salzsäure eine violette Färbung (REIF, *Bio. Z.* **161**, 131), beim Erwärmen mit Indol und konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung (DISCHE, POPPER, *Bio. Z.* **175**, 391). Eine rote Färbung entsteht beim Behandeln von Kreatin mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, die durch Aufbewahren an der Luft braun geworden (TIEG, *Austral. J. Biol. med. Sci.* **1**, 93; *C.* **1926** II, 3103) oder in Gegenwart von Alkalien mit Oxydationsmitteln wie Alkalipersulfaten oder Kaliumferricyanid versetzt ist (PITTARELLI, *Arch. Farmacol. sperim.* **45**, 175; *C.* **1928** II, 2387).

Trennung und Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandteile in Harn, Blut und serösen Flüssigkeiten durch fraktionierte Sublimatfällung: FREUND, FELLNER, *H.* **36** [1902], 401; LUSTIG, SPEISER, *Bio. Z.* **206**, 350; LU., FÜRST, *Bio. Z.* **215**, 288. Titrimetrische Bestimmung von Kreatin mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure und 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) als Indikator unter reichlichem Acetonzusatz: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49. Zur Bestimmung durch Überführen in das Kreatinin-Zinkchlorid-Doppelsalz bzw. in Kreatinin-Pikrat vgl. EDGAR, *J. biol. Chem.* **56**, 3. Modifizierung der Methode von FOLIN (*J. biol. Chem.* **17** [1914], 469) zur Bestimmung des Kreatins in Geweben: ROSE, HELMER, CHANUTIN, *J. biol. Chem.* **75**, 543; in Muskeln: HAHN, SCHÄFER, *Z. Biol.* **78**, 156; *C.* **1923** IV, 444; OCHOA, VALDECASAS, *J. biol. Chem.* **81**, 351; im Harn: HAHN, BARKAN, *Z. Biol.* **72** [1920], 312; im Serum: HAHN, MEYER, *Z. Biol.* **76** [1922], 250; KOPLOWITZ, *Bio. Z.* **211**, 479. Bestimmung von Kreatin im Blut nach verschiedenen Methoden: FEIGL, *Bio. Z.* **105**, 259; nach FOLIN: BEHRE, BENEDICT, *J. biol. Chem.* **52**, 24; HAHN, MEYER, *Z. Biol.* **76** [1922], 255; KO., *Bio. Z.* **211**, 481.

Kreatinin $C_4H_7ON_3$ = HN:C<(NH—CO)(N(CH₃)—CH₂) — $HN{:}C\begin{matrix}\diagup NH\text{——}CO\\ \diagdown N(CH_3)\text{—}CH_2\end{matrix}$ s. Syst. Nr. 3587.

Kreatinphosphorsäure, Phosphokreatin, Phosphagen $C_4H_{10}O_5N_3P$ = $(HO)_2OP\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FISKE, SUBBAROW, *Science* **67**, 169; *C.* **1928** I, 2417; *J. biol. Chem.* **81**, 649; ZEILE, H. MEYER, *H.* **256** [1938], 135; Z., FAWAZ, *H.* **256**, 193. — *V.* In Muskeln von Wirbeltieren (P. EGGLETON, M. G. EGGLETON, *Biochem. J.* **21**, 190; *J. Physiol.* **63**, 155; *C.* **1927** II, 1368; FI., SU., *Sci.* **65**, 401; *C.* **1927** II, 2079; *J. biol. Chem.* **81**, 629, 669; IRVING, WELLS, *J. biol. Chem.* **77**, 92; FERDMANN, FEINSCHMIDT, *H.* **178**, 174; PALLADIN, EPELBAUM, *H.* **178**, 179; *Bio. Z.* **204**, 143; MEYERHOF, *Arch. Sci. biol.* **12**, 536; *C.* **1929** I, 2203). Über die Hydrolyse bei der Muskelkontraktion und die Resynthese bei der Erholung der Muskeln vgl. z. B. FISKE, SUBBAROW, *J. biol. Chem.* **81**, 629 sowie die ausführlichen Übersichten von D. NACHMANSOHN in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., Ergw. Bd. I [Jena 1930], S. 169; K. LOHMANN in OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, Ergw. Bd. III [Jena 1936], S. 361; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine [Basel und New York 1940], S. 258, 296; vgl. ferner MEYERHOF, SURANYI, *Bio. Z.* **191**, 122; M., LOHMANN, *Bio. Z.* **196**, 25; NACHMANSOHN, *Bio. Z.* **196**, 73; **208**, 237; **213**, 262; GORODISSKY, *H.* **175**, 267; PALLADIN, KUDRJAWZEWA, SSAWRON

H. **179**, 12; FERDMANN, FEINSCHMIDT, *H.* **183**, 262; LEHNARTZ, *H.* **184**, 18, 23; FER., *H.* **185**, 240; über die Spaltung durch Phosphaminase vgl. besonders A. SCHÄFFNER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, 2. Bd. [Leipzig 1941], S. 1977. — Isolierung aus Muskeln als Calciumsalz: FISKE, SUBBAROW, *J. biol. Chem.* **81**, 640; als Bariumsalz: LOHMANN, *Bio. Z.* **194**, 310.

Sehr unbeständig (FISKE, SUBBAROW, *J. biol. Chem.* **81**, 634). Diffusion aus Agargallerte oder enzymhaltigem Muskelextrakt in Wasser: ROTHSCHILD, *Bio. Z.* **213**, 255. Dissoziationskonstanten als Säure (bestimmt durch Elektrotitration): $K_{S_1} = 10^{-2,7}$, $K_{S_2} = 10^{-4,5}$ (MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **196**, 67); $K_{S_2} = 10^{-4,58}$ (bestimmt durch Titration des Calciumsalzes) (FI., SU., *J. biol. Chem.* **81**, 653). Geschwindigkeit der Hydrolyse in saurer Lösung bei 22°: FI., SU., *J. biol. Chem.* **81**, 650; bei 20° und 28°: LOH., *Bio. Z.* **194**, 323; die Spaltung wird durch Ammoniummolybdat-Lösung katalytisch beschleunigt (LOH.; M., LOH., *Bio. Z.* **196**, 24). Wärmetönung der Spaltung durch 0,25—1,5 n-Salzsäure bei 20—28°: M., LOH., *Bio. Z.* **196**, 57. Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: FISKE, SUBBAROW, *J. biol. Chem.* **81**, 635, 649. — Zur Bestimmung im Muskel wird die durch Hydrolyse abgespaltene Phosphorsäure colorimetrisch durch Reduktion von Phosphormolybdänsäure zu Molybdänblau bestimmt (FI., SU., *J. biol. Chem.* **81**, 657; FERDMANN, *H.* **178**, 53; LOHMANN, *Bio. Z.* **194**, 308; LEHNARTZ, *H.* **184**, 19, 28, 40). — Calciumsalz $CaC_4H_8O_5N_3P + 4H_2O$. Sehr hygroskopische Krystalle (FI., SU., *J. biol. Chem.* **81**, 634, 646). — Bariumsalz. $BaC_4H_8O_5N_3P + 3H_2O$. Amorph. (LOH., *Bio. Z.* **194**, 313; vgl. FI., SU., *J. biol. Chem.* **81**, 649).

[α-Methyl-guanidino]-essigsäure-methylester, Kreatinmethylester $C_5H_{11}O_2N_3$ = $HN:C(NH_2)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DOX, YODER, *J. biol. Chem.* **54**, 671; HYND, MACFARLANE, *Biochem. J.* **20**, 1270; SCHOTTE, PRIEWE, ROESCHEISEN, *H.* **174**, 121; BRAND, HARRIS, *J. biol. Chem.* **92** [1931], LIX; FAILEY, BR., *J. biol. Chem.* **102** [1933], 768; vgl. jedoch KAPFHAMMER, *Bio. Z.* **156**, 183. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Kreatin in Methanol (D., Y.; K.). — Das Hydrochlorid geht beim trocknen Erhitzen (D., Y., *J. biol. Chem.* **54**, 672) sowie beim Behandeln mit Zinkchlorid oder Diäthylamin in Alkohol (K., *Bio. Z.* **156**, 186) in Kreatinin über. Stickstoff-Abspaltung bei der Einw. von salpetriger Säure auf das Hydrochlorid vor und nach Behandlung mit Silbercarbonat: HYND, MACFARLANE, *Biochem. J.* **20**, 1265, 1270. — Hydrochlorid $C_5H_{11}O_2N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140° (Zers.) (DOX, YODER), 138—139° (KAPFHAMMER). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (D., Y.).

Carbomethoxysarkosin-äthylester $C_7H_{13}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{13}: 117—118° (SIGMUND, WESSELY, *H.* **157**, 96).

[α-Methyl-guanidino]-essigsäure-äthylester, Kreatinäthylester $C_6H_{13}O_2N_3$ = $HN:C(NH_2)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution s. die bei Kreatinmethylester angeführte Literatur. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Kreatin in absol. Alkohol (DOX, YODER, *J. biol. Chem.* **54**, 672; KAPFHAMMER, *Bio. Z.* **156**, 184). — Das Hydrochlorid geht beim trocknen Erhitzen (D., Y.) oder beim Behandeln mit Diäthylamin in Benzol (K., *Bio. Z.* **156**, 188) in Kreatinin über. — Hydrochlorid $C_6H_{13}O_2N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (Zers.) (D., Y.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (D., Y.).

[α-Methyl-ω.ω′-diacetyl-guanidino]-essigsäure-äthylester, Diacetylkreatin-äthylester $C_{10}H_{17}O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N:C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von Triacetylanhydroarginin (Syst. Nr. 3427) mit Sarkosinäthylester bei 55° unter Ausschluß von Wasser, neben anderen Produkten (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **173**, 81). — Tafeln (aus Aceton). F: 117° (korr.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther. — Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 100° erhält man Kreatininhydrochlorid.

[α-Methyl-guanidino]-essigsäure-butylester, Kreatinbutylester $C_8H_{17}O_2N_3$ = $HN:C(NH_2)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution s. die bei Kreatinmethylester aufgeführte Literatur. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Kreatin in Butylalkohol (DOX, YODER, *J. biol. Chem.* **54**, 672; KAPFHAMMER, *Bio. Z.* **156**, 185). — Das Hydrochlorid geht beim trocknen Erhitzen (D., Y.) oder beim Behandeln mit Diäthylamin in Alkohol (K., *Bio. Z.* **156**, 187) in Kreatinin über. — Hydrochlorid $C_8H_{17}O_2N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 138°, zersetzt sich bei 150° (D., Y.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (D., Y.).

[α-Methyl-ureido]-acetonitril, N-Methyl-N-cyanmethyl-harnstoff, β-Methyl-hydantoinsäure-nitril $C_4H_7ON_3 = H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Methylaminoacetonitril-hydrochlorid und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung unter Kühlung (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 253). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei ca. 180° und zersetzt sich bei 212°. Leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln.

[α-Äthyl-ureido]-acetonitril, N-Cyanmethyl-N-äthyl-harnstoff, β-Äthyl-hydantoinsäure-nitril $C_5H_9ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Äthylamino-acetonitril-hydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 259). — Prismen (aus Alkohol oder Wasser). Färbt sich bei ca. 175° braun und zersetzt sich bei 208°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

Isothiocyanessigsäure-äthylester, Thiocarbonyl-glycin-äthylester, [Carbäthoxy-methyl]-isothiocyanat, „Senfölessigsäure-äthylester" $C_5H_7O_2NS = SC:N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 365; E I 480). *B.* Man setzt Glycinäthylester mit Schwefelkohlenstoff in Äther um, schüttelt das entstandene Salz mit Chlorameisensäureäthylester in Äther und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (JOHNSON, RENFREW, *Am. Soc.* **47**, 242). — Kp_7: 104—106°. — Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol anfangs auf dem Wasserbad, danach auf 125° [Äthoxy-thioformyl]-glycin-äthylester (S. 795). Gibt mit Glycinäthylester in Äther Thioharnstoff-N.N'-diessigsäure-diäthylester neben wenig Thioharnstoff-N.N'-diessigsäure-monoäthylester.

Iminodiessigsäure, Dimethylamin-α.α'-dicarbonsäure, Diglykolamidsäure $C_4H_7O_4N = HN(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 365; E I 481). *B.* Aus Methylen-bis-iminodiacetonitril (S. 801) beim Erhitzen mit Barytwasser (DELÉPINE, *C. r.* **183**, 60; *Bl.* [4] **39**, 1442) oder bei längerem Kochen mit alkoh. Salzsäure (RINEHART, *Am. Soc.* **48**, 2797). Neben dl-Asparaginsäure bei der Umsetzung von Chloressigsäureäthylester mit Aminomalonsäurediäthylester in alkoh. Natriumäthylat-Lösung und Verseifung des Reaktionsprodukts mit kalter 3%iger Kalilauge (KEIMATSU, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 111; *C.* **1929** II, 2553). — F: 225° (D.), 230—231° (Zers.) (K., K.). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode Kohlendioxyd und Ammoniak (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 709). — Verhalten im menschlichen Organismus: BLUM, *Beitr. Physiol.* **1**, 429; *C.* **1920** III, 392. — Natriumsalz $NaC_4H_6O_4N + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (F., SCH.). — Natrium-Quecksilbersalz. Pulver. Leicht löslich in Wasser. Wirkt bactericid (BAYER & Co., D. R. P. 423030; *C.* **1926** I, 3628; *Frdl.* **15**, 1433). — Hydrochlorid $C_4H_7O_4N + HCl$. F: 238—239° (Zers.) (K., K.).

Iminodiessigsäure-dimethylester, Diglykolamidsäure-dimethylester $C_6H_{11}O_4N = HN(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ (H 366; E I 481). *B.* Das Hydrochlorid bildet sich bei längerem Kochen von Methylen-bis-iminodiacetonitril mit methylalkoholischer Salzsäure (RINEHART, *Am. Soc.* **48**, 2798). — Liefert beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 70—80° Benziminodiessigsäure-dimethylester (DUBSKY, *B.* **54**, 2669).

Iminodiessigsäure-diäthylester, Diglykolamidsäure-diäthylester $C_8H_{15}O_4N = HN(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 366; E I 481). Einw. von Benzoylchlorid und Natriumdicarbonat in Wasser auf das Hydrochlorid: DUBSKY, *B.* **54**, 2670. — Hydrochlorid. F: 73—75° (KEIMATSU, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 113; *C.* **1929** II, 2553).

Iminodiessigsäure-äthylester-nitril, Cyanmethyl-glycin-äthylester $C_6H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Glycinäthylester auf eine wäßr. Lösung von Formaldehyd-Natriumdisulfit und folgendes Behandeln mit Kaliumcyanid-Lösung (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1503). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge entsteht das Natriumsalz des Methylenglycins.

Iminodiessigsäure-dinitril, Iminodiacetonitril, Diglykolamidsäure-dinitril, Bis-cyanmethyl-amin $C_4H_5N_3 = HN(CH_2 \cdot CN)_2$ (H 367; E I 481). *B.* Das Hydrochlorid bildet sich bei kurzem Kochen von Methylen-bis-iminodiacetonitril mit alkoh. Salzsäure (DELÉPINE, *C. r.* **183**, 61; *Bl.* [4] **39**, 1442). Zur Darstellung aus Hexamethylentetramin und Blausäure vgl. DUBSKY, *B.* **54**, 2659. — Blättchen (aus Alkohol). F: 78° (D.). — Liefert bei Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Ammoniak Imino-bis-thioacetamid(?) neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 186° und anderen Produkten (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1425, 1427). Geht beim Behandeln mit Formaldehyd in Wasser (RINEHART, *Am. Soc.* **48**, 2798) oder Salzsäure (DELÉPINE, *C. r.* **183**, 61; *Bl.* [4] **39**, 1443) in Methylen-bis-iminodiacetonitril über. — Hydrochlorid $C_4H_5N_3 + HCl$. Nadeln. F: 151°. Leicht löslich in Wasser (D., *Bl.* [4] **39**, 1442).

Methylimino-diessigsäure, Trimethylamin-α.α'-dicarbonsäure $C_5H_9O_4N = CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 367). *Darst.* Man behandelt 2 Mol Chloressigsäure in Natronlauge mit 1 Mol Methylamin; Reinigung über das Bariumsalz (BERCHET, *Org. Synth.* **18** [1938], 56). Zur Darstellung aus Methylamin und Glykolsäurenitril nach ESCHWEILER (*A.* **279** [1894], 379) vgl. FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 710 Anm. 1. — Krystalle (aus wäßr. Methanol) (B.). F: 226° (F., SCH.). — Das Natriumsalz liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platinanode Methylamin, Ammoniak und Kohlendioxyd (FI., SCH., *Helv.* **3**, 710).

[β-Oxy-äthylimino]-diessigsäure $C_6H_{11}O_5N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol und Bromessigsäureäthylester in Chloroform (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **4**, 239; *C.* **1929** II, 2880). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 167—169°.

N.N.N'.N'-Tetrakis-cyanmethyl-methylendiamin, Methylen-bis-iminodiacetonitril $C_9H_{10}N_6 = (NC\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$. Diese Konstitution kommt der H **2**, 89 beschriebenen Verbindung $(C_3H_4N_2)_x$ aus Formaldehyd und Kaliumcyanid zu (DELÉPINE, *C. r.* **183**, 60; *Bl.* [4] **39**, 1439; RINEHART, *Am. Soc.* **48**, 2794). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin und ebullioskopisch in Aceton bestimmt (JOHNSON, R., *Am. Soc.* **46**, 772). — *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung von trimolekularem Methylenaminoacetonitril (E II **2**, 88) nach KLAGES (*B.* **36** [1903], 1506) aus Formaldehyd, Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid (J., R., *Am. Soc.* **46**, 771). Aus Iminodiessigsäure-dinitril und Formaldehyd in Wasser (R., *Am. Soc.* **48**, 2798) oder Salzsäure (D., *C. r.* **183**, 61; *Bl.* [4] **39**, 1443). Aus trimolekularem Methylenaminoacetonitril, wäßr. Blausäure und 35%iger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von etwas Salzsäure bei Zimmertemperatur (D., *C. r.* **183**, 62; *Bl.* [4] **39**, 1443). —Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). Monoklin (FORD, *Am. Soc.* **46**, 774). F: 86° (J., R., *Am. Soc.* **46**, 772). Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (J., R.). — Hydrolyse mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Geschwindigkeit der Hydrolyse mit siedendem Wasser und alkoh. Salzsäure: R., J., *Am. Soc.* **46**, 1653. Gibt bei kurzem Kochen mit alkoh. Salzsäure Iminodiessigsäure-dinitril-hydrochlorid und etwas Formaldehyd-diäthylacetal (D., *C. r.* **183**, 61; *Bl.* [4] **39**, 1442); bei längerem Kochen mit alkoh. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid der Iminodiessigsäure (R., *Am. Soc.* **48**, 2797). Beim Kochen mit Natronlauge werden 4 Atome Stickstoff als Ammoniak abgespalten (R., *Am. Soc.* **48**, 2796). Liefert bei der Verseifung mit siedendem Barytwasser Iminodiessigsäure (D.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Suspension in wäßrig-alkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_9H_{16}N_6S_2$ (krystallin; F: 148° [Zers.]; unlöslich in organischen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren) (R., J., *Am. Soc.* **46**, 1660; vgl. R., *Am. Soc.* **48**, 2796). Gibt mit wasserfreier Blausäure und konz. Salzsäure Triglykolamidsäure-trinitril (R., *Am. Soc.* **48**, 2797).

Trimethylamin-α.α'.α''-tricarbonsäure, Triglykolamidsäure $C_6H_9O_6N = N(CH_2\cdot CO_2H)_3$ (H 369; E I 482). — Natrium-vanadiumsalz. Braun, amorph. Die Lösung in Wasser ist zunächst gelb, dann grün und färbt sich auf Zusatz von Mineralsäuren blau (I. G. Farbenind., D.R.P. 453579; *C.* **1928** I, 752; *Frdl.* **16**, 2552). Zeigt antisyphilitische Wirkung. — Die Magnesium-vanadiumsalze sind braun, leicht löslich in Wasser (I. G. Farbenind.) und zeigen antisyphilitische Wirkung. — Natriumwismutsalz. Farbloses Pulver. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (BAYER & Co., D. R. P. 423030; *C.* **1926** I, 3628; *Frdl.* **15**, 1433). Wirkt bactericid. — Calciumwismutsalz. Leicht löslich in Wasser (BAYER & Co.). Wirkt bactericid.

Tris-cyanmethyl-amin, Triglykolamidsäure-trinitril $C_6H_6O_4 = N(CH_2\cdot CN)_3$ (H 370; E I 483). *B.* Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf Methylen-bis-iminodiacetonitril in Gegenwart von konz. Salzsäure (RINEHART, *Am. Soc.* **48**, 2797). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—126°.

Glykoloylamino-acetamid, Glykoloylglycin-amid $C_4H_8O_3N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Glykolsäureamid im Ammoniakstrom auf 200°, neben anderen Produkten (SCHMUCK, *Bio. Z.* **147**, 200). — Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Besitzt bitteren Geschmack. — Wird durch Phosphorwolframsäure, Tannin, Pikrinsäure und Jod-Kaliumjodid-Lösung gefällt.

[α-Oxy-n-caproylamino]-essigsäure-äthylester, [α-Oxy-n-caproyl]-glycin-äthylester $C_{10}H_{19}O_4N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf das Hydrochlorid des [α-Amino-n-caproyl]-glycin-äthylesters (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2274). — F: 90—91°.

[α-Oxy-isocaproylamino]-essigsäure, Leukolylglycin $C_8H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 370). *B.* Aus Leucylglycin durch Desaminierung mit Silbernitrit in schwach salzsaurer Lösung (KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 306; *C.* **1929** II, 581). Aus [α-Brom-isocaproyl]-glycin in wäßr. Lösung beim Erwärmen mit Silberoxyd (K.). — Wird weder von Erepsin noch von Trypsin hydrolysiert. — Zinksalz $Zn(C_8H_{14}O_4N)_2 + H_2O$. Tafeln.

[l-Arabonyl]-aminoessigsäure-methylester, [l-Arabonyl]-glycin-methylester $C_8H_{15}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von l-Arabonsäure-γ-lacton mit Glycinmethylester in Methanol (VAN WIJK, *R.* **40**, 227). — F: 104°. $[\alpha]_D^{18}$: +44,8° (Wasser; c = 0,3).

[l-Arabonyl]-aminoessigsäure-äthylester, [l-Arabonyl]-glycin-äthylester $C_9H_{17}O_7N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von l-Arabonsäure-γ-lacton mit Glycinmethylester in Alkohol (VAN WIJK, *R.* **40**, 226). — F: 124°. $[\alpha]_D^{19}$: +43,3° (Wasser; c = 0,4). [BEHRLE]

[α-Oxo-propionylamino]-essigsäure, Pyruvylglycin $C_5H_7O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BERGMANN, MICKELEY, KANN, *H.* 146, 250. — *B.* Beim Behandeln von 3.6-Dioxo-2-methylen-piperazin mit 5 n-Salzsäure bei 60° (B., Mitarb., *H.* 143, 120; vgl. a. B., M., K., *H.* 146, 263). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 90°. Reagiert kongosauer. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,19) Glycin und Brenztraubensäure. — Gibt mit Pikrinsäure und Sodalösung in der Hitze eine rotorange Färbung.

Methylester $C_6H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Pyruvylglycin durch Einw. von Diazomethan (BERGMANN, Mitarb., *H.* 143, 121). — Sirup.

β-[Carbäthoxymethyl-imino]-buttersäure-äthylester, „Glykokollacetessigester", „Acetessigester-glykokollester" bzw. **β-[Carbäthoxymethyl-amino]-crotonsäure-äthylester** $C_{10}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 3, 656; E I 4, 484). Liefert beim Kochen mit Benzochinon-(1.4) in Aceton 1-Carbäthoxymethyl-5-oxy-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3337) (NENITZESCU, *Bulet. Soc. chim. România* 11, 38, 43; *C.* 1929 II, 2332).

[α-Oxo-isovalerylamino]-essigsäure, [Dimethyl-pyruvyl]-glycin $C_7H_{11}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Valylglycin mit Hypobromit-Lösung (25,6 cm^3 Brom auf 1 l 1n-Kalilauge) unter Eiskühlung (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* 456, 4, 15). — Krystallisiert nach längerem Aufbewahren. — Phenylhydrazon $C_{13}H_{17}O_3N_3$. F: 152°.

[α-Oxo-isocaproylamino]-essigsäure, [Isopropyl-pyruvyl]-glycin $C_8H_{13}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Leucyl-glycin analog der vorhergehenden Verbindung (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* 456, 4, 12). — Krystallisiert nach längerem Aufbewahren. — Phenylhydrazon $C_{14}H_{19}O_3N_3$. F: 200°.

[β-Amino-äthylamino]-essigsäure, [β-Amino-äthyl]-glycin, Äthylendiamin-N-essigsäure $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht beim Kochen von [β-Carbäthoxyamino-äthyl]-glycin-äthylester mit konz. Salzsäure (MOORE, BOYLE, THORN, *Soc.* 1929, 51). — F: 144°. Sehr hygroskopisch. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — $C_4H_{10}O_2N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Spaltet bei 105° Wasser und Chlorwasserstoff ab.

[β-Carbäthoxyamino-äthyl]-glycin-äthylester, N-Carbäthoxy-äthylendiamin-N'-essigsäureäthylester, Äthylendiamin-N'-carbonsäure-N'-essigsäure-diäthylester $C_9H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Carbäthoxy-äthylendiamin mit Chloressigsäureäthylester und wasserfreiem Natriumcarbonat (MOORE, BOYLE, THORN, *Soc.* 1929, 51). — Nicht unzersetzt destillierbar.

[β-Oxy-trimethylen]-di-glycin, β.β'-Bis-[carboxymethyl-amino]-isopropylalkohol $C_7H_{14}O_5N_2 = HO \cdot CH(CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (E I 484). Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. noch KRAUSE, *H.* 150, 308.

Glycylglycin, Diglycin $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 371; E I 484). *B.* Bei der Spaltung von dl-Leucyl-glycyl-glycin mit Hefe-Polypeptidase bei p_H 6,9—7,0 (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* 175, 30). Aus 2.5-Dioxo-piperazin bei der Einw. von Lithiumhydroxyd (ABDERHALDEN, KLARMANN, KOMM, *H.* 140, 95).

Physikalische Eigenschaften.

Absorptionsspektrum im Ultraviolett: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* 178, 157; vgl. AB., HAAS, *H.* 160, 257. Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: NEWCOMER, *Am. Soc.* 42, 2003. 5 cm^3 einer gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 21° 0,9905 g Glycylglycin (PFEIFFER, ANGERN, *H.* 133, 187). Löslichkeit in Wasser und wäßr. Natriumchlorid-Lösung bei 18,5°: v. EULER, RUDBERG, *Z. anorg. Ch.* 145, 59; *Ark. Kemi* 9, Nr. 18, S. 3; *C.* 1925 I, 2527. Einfluß auf die Thixotropie von Eisen(III)-oxyd-Sol: FREUNDLICH, RAWITZER, *Koll. Beih.* 25, 239; *C.* 1928 I, 888. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und in wäßr. Neutralsalz-Lösungen: PF., A., *H.* 135, 20, 21; in wäßr. Natronlauge sowie in Gemischen von wäßr. Natronlauge mit d-Glucose: v. EU., BRUNIUS, *A.* 467, 210. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: AB., FODOR, *Fermentf.* 2, 78; *C.* 1918 II, 738; AB., HAAS, *H.* 151, 123. Dichte und Lichtbrechung einer wäßr. Lösung bei 15°: HIRSCH, *Fermentf.* 6, 51; *C.* 1922 III, 557. Dielektr.-Konst. von wäßr. Lösungen bei 20°: THIEL, HORN, *Z. anorg. Ch.* 176, 411. Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° k_s: $5{,}3 \times 10^{-9}$; k_b: $1{,}4 \times 10^{-11}$ (potentiometrisch bestimmt) (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] 95, 464, 470; *C.* 1924 I, 435). Wahre Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° $K_S(= k_W/k_b)$: $10^{-3,20}$; $K_B(= k_W/k_s)$: $10^{-6,16}$ (aus früheren Werten berechnet) (BJERRUM, *Ph. Ch.* 104, 152); bei 30° $K_S(= k_W/k_b)$: $10^{-3,13}$; k_W/K_B: $10^{-8,07}$ (potentiometrisch bestimmt) (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* 61, 447, 461; vgl. SIMMS, *J. gen. Physiol.* 11 [1928], 630). Potentiometrische Titration mit Salzsäure

bzw. Natronlauge: ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 294; *C.* **1921** I, 614; HARRIS. Isoelektrischer Punkt: p_H 5,6 (potentiometrisch bestimmt) bzw. 5,5 (mit Indikatoren bestimmt) (ECK., NOYES, FALK).

Chemisches Verhalten.

Glycylglycin gibt beim Erwärmen mit Kresol im Rohr bei 105° 2.5-Dioxo-piperazin (HERZOG, KRAHN, *H.* **134**, 291). 2.5-Dioxo-piperazin entsteht auch beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 185—190°, neben geringen Mengen einer Verbindung $(C_4H_8O_3N_2)_x$ (?) (S. 804) (ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **153**, 148) und beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Salzsäure im Rohr auf 150—160°, neben Glycin (AB., KOMM, *H.* **139**, 151; vgl. a. BRIGL, *B.* **56**, 1888). Glycylglycin wird durch Einw. von Luftsauerstoff in wäßr. Lösung bei 20° in Gegenwart von Platinmohr nur langsam oxydiert (ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **155**, 204). Durch Oxydation mit Sauerstoff in Gegenwart von Brenzcatechin oder Adrenalin entstehen Ammoniak und wenig Kohlendioxyd (EDLBACHER, KRAUS, *H.* **178**, 243, 249). Die Oxydation mit Luftsauerstoff in schwach alkalischer Lösung bei Gegenwart von Chlorogensäure (E I **10**, 271) liefert Oxamidsäure-essigsäure und Ammoniak (OPARIN, *Bio. Z.* **124**, 92; *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 543; *C.* **1925** II, 728). Beim Erwärmen mit wäßr. Zinkpermanganat-Lösung erhält man Oxamid (AB., KLARMANN, KOMM, *H.* **140**, 95; AB., KOMM, *H.* **143**, 130). Über die Einw. von siedender Wasserstoffperoxyd-Lösung vgl. AB., KOMM, *H.* **144**, 239. Glycylglycin liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol β-Oxy-äthylamin und Ammoniak (AB., SCHWAB, *H.* **143**, 293). Bei der Einw. von alkal. Hypobromit-Lösung bei 0° läßt sich die Bildung von Glycin, Ammoniak und Oxalsäure nachweisen (GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *B.* **58**, 1349; 1352). Reaktion mit salpetriger Säure bei 19—22°: VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **9** [1911], 194, 198; bei 45°: C. L. A. SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **82**, 589. Liefert beim Behandeln mit Anhydropyridinschwefelsäure in Kaliumcarbonat-Lösung im Kältegemisch eine Verbindung mit Sulfaminoacetyl-glycin-kalium (S. 809) (BAUMGARTEN, *H.* **171**, 64, 66). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Salzsäure verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen: JAITSCHNIKOW, Ж. **52**, 148; *C.* **1923** III, 1554; *B.* **56**, 2227; *Bio. Z.* **190**, 116; LÜDTKE, *H.* **141**, 102; LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **61**, 453, 455; ZELINSKI, GAWRILOW, *Bio. Z.* **182**, 20, 21. Verhalten gegen verd. Salzsäure s. a. oben. Glycylglycin-hydrochlorid ist gegen Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 50° beständig (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 206). Glycylglycin wird in alkal. Lösung bei p_H 12,4 bei Zimmertemperatur nicht meßbar hydrolysiert (ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **151**, 119). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Natronlauge verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen: LÜDTKE, *H.* **141**, 102; AB., SUZUKI, *H.* **170**, 158; **173**, 250; JAITSCHNIKOW, *Bio. Z.* **190**, 116; Ж. **58**, 1373; *C.* **1927** II, 1143; LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **82**, 168; durch 0,2 n-Natriumcarbonat-Lösung bei 37°: LÜ., *H.* **141**, 102.

Beim Erhitzen von salzsaurem Glycylglycin mit Glycerin im Vakuum und nachfolgenden Acetylieren entsteht α.β-Diacetyl-α'-[acetyl-glycyl-glycyl]-glycerin(?) (S. 805) (BRIGL, SCHÜTZE, HARTUNG, *A.* **476**, 216). Glycylglycin liefert beim Schütteln mit Benzaldehyd in Barytwasser unter Kühlung Benzyliden-glycyl-glycin (BERGMANN, ENSSLIN, ZERVAS, *B.* **58**, 1040); beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat und Acetanhydrid auf 120° bildet sich eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_4N_2$ (blaßgelbes Pulver; zersetzt sich oberhalb 200°) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **84**, 681). Reaktion mit Benzochinon-(1.4) und Toluchinon: COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320. Geschwindigkeit der Kondensation mit d-Glucose bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration bei Zimmertemperatur: WALDSCHMIDT-LEITZ, RAUCHALLES, *B.* **61**, 649; reduzierende Wirkung des Reaktionsprodukts aus d-Glucose und Glycylglycin auf Methylenblau bei verschiedenem p_H: v. EULER, BRUNIUS, *A.* **467**, 216. Beim Behandeln von Glycylglycin in Natronlauge mit Phosgen in Toluol unter Kühlung erhält man Carbonyl-bis-glycylglycin (S. 805) (TROPP, *B.* **61**, 1433). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 200° Phthalyl-glycyl-glycin (Syst. Nr. 3214) (BRIGL, KLENK, *H.* **131**, 80).

Biochemisches Verhalten.

Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin: LEVENE, SIMMS, *J. biol. Chem.* **62**, 722; LE., SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 260, 261; LE., BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 227; **82**, 164; v. EULER, JOSEPHSON, *B.* **59**, 227; *H.* **157**, 126; **161**, 275; WALDSCHMIDT-LEITZ, HARTENECK, *H.* **147**, 298, 308; **149**, 216; W.-LEITZ, SCHÄFFNER, *H.* **151**, 38, 54; W.-LEITZ, WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* **166**, 261; W.-LEITZ, v. SCHUCKMANN, *H.* **184**, 64; LINDERSTRØM-LANG, *H.* **182**, 154; LI.-LANG, SATO, *H.* **184**, 86; vgl. a. UTZINO, *J. Biochem. Tokyo* **9**, 488; *C.* **1929** II, 581. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Spaltung durch Darm-Erepsin: v. EU., JO., *B.* **59**, 228; *H.* **157**, 126; W.-LEITZ, v. SCHU.; NORTHROP, SIMMS, *J. gen. Physiol.* **12**, 319; *C.* **1929** II, 984. Hemmungswirkung verschiedener Verbindungen auf die Spaltung durch Darm-Erepsin: v. EULER, JOSEPHSON, *H.* **157**, 127; **161**, 275; **162**, 91; *B.* **60**, 1346; v. EU., KERTÉSZ, *B.* **61**, 1527. Glycylglycin wird durch Pankreas-Trypsin oder

Trypsin + Enterokinase nicht hydrolysiert (WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **59**, 3002; W.-LEITZ, GRASSMANN, SCHLATTER, *B.* **60**, 1908). Fermentative Spaltung durch Preßsäfte aus Rindermuskeln, Schweineleber und Schweinenieren sowie Macerationssäfte aus Kaninchenleber und Schweinenieren: UTZINO, *J. Biochem. Tokyo* **9**, 468; *C.* **1929** II, 581. Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Dipeptidase bei 40° und p_H 7,8: GRASSMANN, *H.* **167**, 210. Hemmungswirkung verschiedener Verbindungen auf die Spaltung durch Hefe-Dipeptidase: v. EULER, JOSEPHSON, *B.* **60**, 1345. Geschwindigkeit der Spaltung durch Grünmalz-Extrakt: v. EU., S. MYRBÄCK, K. MYRBÄCK, *B.* **62**, 2198; LINDERSTRØM-LANG, SATO, *H.* **184**, 90. Wird durch ein Ferment aus den Wurzeln von keimender Gerste hydrolysiert (GROVER, CHIBNALL, *Biochem. J.* **21**, 866). Abbau durch Diphtherietoxin und Diphtheriebacillen: DERNBY, WALBUM, *Bio. Z.* **138**, 538, 540. — Einfluß von salzsaurem Glycylglycin auf die Pankreassekretion des Hundes bei enteraler Applizierung: ARAI, *Bio. Z.* **121**, 177.

Analytisches.

Alkalimetrische Bestimmung in verd. Alkohol mit Phenolphthalein als Indikator: WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2990; vgl. a. R. WILLSTÄTTER in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 292. Mikrotitration mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Thymolphthalein: GRASSMANN, HEYDE, *H.* **183**, 36. Titrimetrische Bestimmung mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure in Aceton bei Gegenwart von Naphthylrot als Indikator: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49. Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizaringelb für sich oder im Gemisch mit Aminosäuren und Dipeptiden: FELIX, MÜLLER, *H.* **171**, 6. Zur Bestimmung der endständigen Glycingruppe im Glycylglycin vgl. die Angaben bei Glycin, S. 779. Trennung von den Dioxopiperazinen in den Hydrolysenprodukten der Proteine durch Einleiten von Kohlendioxyd in die barytalkalische Lösung und Fällen des Glycylglycins durch Alkohol oder Aceton als Carbamat: BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **41**, 106, 108.

Additionelle Verbindungen und Umwandlungsprodukte des Glycylglycins.

$C_4H_8O_3N_2$ + LiBr. Luftbeständige Nadeln (PFEIFFER, *H.* **133**, 55). — $C_4H_8O_3N_2$ + LiI. Nadeln (PF., *H.* **133**, 55). — $Cu(C_4H_7O_3N_2)_2$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Dunkelblau, krystallinisch (ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 112). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: A., SCH. — $2C_4H_8O_3N_2 + CaCl_2 + H_2O$. Blättchen (PF., *H.* **133**, 56). — $2C_4H_8O_3N_2 + CaBr_2$. Luftbeständige Nadeln und Blättchen. Zersetzt sich bei 160° unter Abspaltung von Bromwasserstoff (PF., *H.* **133**, 56). — $2C_4H_8O_3N_2 + CaI_2 + 2H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 200° unter Jodabscheidung, ohne zu schmelzen (SPITZ, D.R.P. 318343; *C.* **1920** II, 601; *Frdl.* **13**, 766). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in 50%igem Alkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol.

Verbindung $(C_4H_6O_2N_2)_x$ (?). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Glycylglycin mit Diphenylamin auf 185—190° (ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **153**, 148). — Braun, krystallinisch. Schmilzt bei 290—300°. Fast unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in 2 n-Natronlauge mit brauner Farbe. — Gibt beim Kochen in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol Glycinäthylester-hydrochlorid.

Methylglycyl-glycin, Sarkosylglycin $C_5H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung auf Chloracetyl-glycin bei Zimmertemperatur (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **61**, 451). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 195—197° (L., S., PF.). Wahre Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° $K_S (= k_W/k_b)$: $10^{-8,10}$; k_W/K_B: $10^{-8,51}$ (potentiometrisch bestimmt) (L., S., PF.; vgl. S., *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630). Kinetik der Spaltung durch verd. Salzsäure bei 100°: L., S., PF.; durch Darm-Erepsin bei 40° und p_H 8: L., S., *J. biol. Chem.* **62**, 722.

Dimethylaminoacetyl-glycin-hydroxymethylat, Dimethylglycyl-glycin-hydroxymethylat $C_7H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und **Dimethylglycyl-glycin-methylbetain,** Glycylglycinbetain $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3\overset{+}{N} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$ (E I 485). *B.* Zur Bildung aus Glycylglycin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung vgl. a. IMAI, *H.* **136**, 193. — Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 240° (unkorr.) (I.; vgl. dagegen KOSSEL, EDLBACHER, *H.* **107**, 48). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (I.). — Beständig gegen Erepsin (I.). — Chloroplatinat $2C_7H_{15}O_3N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 210—211° (unkorr.) (I.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_7H_{15}O_3N_2 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. F: 216—217° (unkorr.) (I.).

Acetyl-glycyl-glycin $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 371). F: 186—187° (korr.) (BERGMANN, DU VIGNEAUD, ZERVAS, *B.* **62**, 1912). — Wird durch Darm-

Erepsin nicht nachweisbar gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase bei 30° und p_H 8,4: WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* 61, 641, 644.

Chloracetyl-glycyl-glycin $C_6H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 371). Verhalten beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150—160°: ABDERHALDEN, KOMM, *H.* 139, 165. Liefert beim Behandeln mit wäßr. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur Sarkosyl-glycyl-glycin (S. 806) (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* 70, 259; A., RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* 10, 217; *C.* 1929 I, 2319).

[α-Brom-isovaleryl]-glycyl-glycin $C_9H_{15}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dioxo-piperazin und inakt. α-Brom-isovalerylbromid in 1 n-Natronlauge (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* 10, 266; *C.* 1929 I. 2321). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 138°; F: 145—146° (unkorr.).

[dl-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-glycin, [dl-α-Brom-isocaproyl]-diglycin $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 372). Wird durch Erepsin und Trypsin bzw. Trypsin + Kinase nicht nachweisbar gespalten (WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, SCHÄFFNER, *B.* 61, 2093, 2095, 2096).

Carboxy-glycyl-glycin, Glycylglycin-carbonsäure $C_5H_8O_5N_2 = HO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 372 als α-Form des Carboxy-glycyl-glycins aufgeführt). Geschwindigkeit der Zersetzung des Bariumsalzes durch Natriumhypobromit-Lösung: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* 173, 145.

Die H 4, 372 als β-Form des Carboxy-glycyl-glycins beschriebene Verbindung $C_5H_8O_5N_2$ ist nach WESSELY, KEMM (*H.* 174, 308; vgl. a. LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] 49 [1931], 316, 320) als Carbonyldiglycin $CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (S. 792) aufzufassen.

Carbonyl-bis-glycylglycin $C_9H_{14}O_7N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (H 372). *B.* Beim Behandeln von Glycylglycin in Natronlauge mit Phosgen in Toluol unter Kühlung (TROPP, *B.* 61, 1433). Zur Bildung durch Verseifung von Carbonyl-bis-[glycylglycin-äthylester] mit Alkalilauge vgl. a. GOLDSCHMIDT, *H.* 165, 152. — Liefert bei der Einw. von 2 Mol Natriumhypobromit in Natronlauge bei 0° Glycin (isoliert als Äthylester), wenig Ammoniak und Kohlendioxyd (BRIGL, HELD, *H.* 152, 244). Geschwindigkeit der Zersetzung durch Hypobromit in Alkalilauge verschiedener Konzentration: G., *H.* 165, 153; 170, 184; BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* 173, 147.

Glycylglycin-äthylester $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 373). Geschwindigkeit der Verseifung der Estergruppe in Lösungen von verschiedenem p_H: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* 61, 666. Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Triphenylchlormethan in absol. Pyridin auf dem Wasserbad Triphenylmethyl-glycyl-glycin-äthylester (HELFERICH, MOOG, JÜNGER, *B.* 58, 875, 885). Reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Bildung von [Glycyl-aminomethyl]-diphenyl-carbinol (THOMAS, BETTZIECHE, *H.* 140, 297; B., *H.* 161, 189). — Wird durch Pepsin gespalten (HUGOUNENQ, LOISELEUR, *C. r.* 181, 150). Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 6,4: G., D., *B.* 61, 668.

Acetyl-glycyl-glycin-äthylester $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 373). *B.* Aus ms.ω-Diacetyl-glycylglycin-äthylester bei der Einw. von kalter verdünnter Natronlauge oder von Alkohol in Gegenwart von d-Arginin (BERGMANN, DU VIGNEAUD, ZERVAS, *B.* 62, 1910, 1913). Beim Behandeln von 1.4-Diacetyl-2.5-dioxo-piperazin mit Alkohol in Gegenwart von d-Arginin bei 20° (B., DU V., Z.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153° (korr.). — Liefert beim Aufbewahren mit 0,2 n-Natronlauge Acetyl-glycyl-glycin.

Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylester, Glycylglycincarbonsäure-diäthylester $C_9H_{16}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die H 374 als β-Form des Carbäthoxy-glycyl-glycin-äthylesters beschriebene Verbindung ist nach WESSELY, KEMM (*H.* 174, 309; vgl. a. LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] 49 [1931], 320) als Carbonyl-diglycin-diäthylester $CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 794) aufzufassen.

Ureidoacetyl-glycin-äthylester, Aminoformyl-glycyl-glycin-äthylester $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 374). Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 180—190° Hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester (Syst. Nr. 3587) (GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* 10, 800, 805).

Carbonyl-bis-[glycylglycin-äthylester] $C_{13}H_{22}O_7N_4 = CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 374). Liefert beim Kochen mit ca. 20%iger Salzsäure Hydantoin-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 3587) (GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* 10, 804, 815). Beim Erhitzen mit Phthalsäure-anhydrid auf 195° bildet sich Phthalyl-glycyl-glycin-äthylester (Syst. Nr. 3214) (BRIGL, HELD, *H.* 152, 240, 244).

α.β-Diacetyl-α'-[acetyl-glycyl-glycyl]-glycerin (?) $C_{13}H_{20}O_8N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$(?). *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit salzsaurem Glycylglycin im Vakuum und nachfolgenden Acetylieren (BRIGL, SCHÜTZE, HARTUNG, *A.* 476, 216). — F: 95—97°.

Diglycylglycin, Triglycin $C_6H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 374; E I 485). *B.* Bei der Spaltung von [dl-Leucyl]-diglycyl-glycin mit Hefe-Polypeptidase bei p_H 7,0 (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 32). — Färbt sich bei 218° gelb und schmilzt gegen 240° (unkorr.) (IMAI, *H.* **136**, 196). Kryoskopisches Verhalten in Wasser: PFEIFFER, *H.* **133**, 59; PF., ANGERN, *H.* **135**, 20; in Natriumchlorid-Lösung: PF., A. Dichte und Lichtbrechung einer wäßr. Lösung bei 15°: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 51; *C.* **1922** III, 557. Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 20° k_S: $8,53 \times 10^{-9}$; k_b: $1,55 \times 10^{-11}$ (potentiometrisch bestimmt) (TILLMANS, HIRSCH, STRACHE, *Bio. Z.* **199**, 408, 411).

Gibt beim Erwärmen mit wäßr. Zinkpermanganat-Lösung Oxamid (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **143**, 130). Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150—160° wenig 2.5-Dioxo-piperazin (Syst. Nr. 3587) und andere Produkte (AB., KO., *H.* **139**, 164; vgl. a. AB., BROCKMANN, *H.* **170**, 154). Bleibt beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 150—160° unverändert (AB., KO., *H.* **139**, 165). Beim Erhitzen mit 1%igem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 170—180° entstehen 2.5-Dioxo-piperazin und amorphe Produkte (GRÄNACHER, *Helv.* **8**, 791). Hydrolyse durch konzentriertes wäßriges Ammoniak bei 37°: AB., BR., *H.* **170**, 153. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Alkalilaugen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen: AB., BR., *H.* **170**, 153, 154; AB., SUZUKI, *H.* **170**, 159; **173**, 250; AB., RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 224; *C.* **1929** I, 2319. Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge Benzoyl-diglycyl-glycin (Syst. Nr. 920) (IMAI, *H.* **136**, 208); bei der Einw. von Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung unter Kühlung bildet sich ein Gemisch von Benzoyl-diglycyl-glycin und Benzoyl-glycyl-glycin (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 141, 169).

Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 25° und p_H 8: LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 261; bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHLATTER, *B.* **60**, 1909. Wird durch Pankreastrypsin + Kinase sowie durch Hefe-Dipeptidase nicht gespalten (WA.-L., GR., SCH.; GR., *H.* **167**, 212). Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 7,8 bzw. 7,0: GR., *H.* **167**, 212, 219; GR., DYCKERHOFF, *H.* **175**, 36; die Spaltung wird durch Gegenwart von l-Leucin stark gehemmt (GR., DY., *H.* **175**, 36). — Mikrotitration mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Thymolphthalein: GR., HEYDE, *H.* **183**, 36.

$C_6H_{11}O_4N_3$ + LiBr + aq. Luftbeständige Prismen (PFEIFFER, *H.* **133**, 59). — $C_6H_{11}O_4N_3$ + $CaBr_2$ + 3 H_2O. Krystalle. Gibt bei 120° 2 H_2O ab und wird bei 160° wasserfrei (PF.).

Diglycylglycin-methylester $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 375; E I 486). Liefert bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur 2.5-Dioxo-piperazin (Syst. Nr. 3587), eine nicht näher beschriebene Verbindung $C_6H_9O_3N_3$ (vielleicht 1-Glycyl-2.5-dioxo-piperazin) und eine Verbindung $(C_6H_9O_3N_3)_x$ (s. u.) (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **164**, 271).

Verbindung $(C_6H_9O_3N_3)_x$ (polymeres 1-Glycyl-2.5-dioxo-piperazin?). *B.* Beim Stehenlassen von salzsaurem Diglycylglycin-methylester mit methylalkoholischem Ammoniak (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **164**, 271). — Die Lösung in Wasser ist kolloidal. Sehr leicht löslich in Natronlauge und Salzsäure. — Gibt mit Kupfersulfat und Alkali eine rotviolette Färbung. — $(Ag_2C_6H_7O_3N_3)_x$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

Diglycyl-glycin-äthylester $C_8H_{15}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 375). Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 6,2: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 668. — $C_8H_{15}O_4N_3$ + HCl. F: 214° (korr.) (G., D., *H.* **175**, 33).

Methyl-diglycylglycin, Sarkosyl-glycyl-glycin $C_7H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Chloracetyl-glycyl-glycin mit wäßr. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 259; ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 217; *C.* **1929** I, 2319). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 237—239° (Zers.) (FELDMAN, *Am. Soc.* **59** [1937], 1659; vgl. ABD., RI., SCH.), 250—253° (Zers.) (L., SI., PF.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (ABD., RI., SCH.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 37°: ABD., RI., SCH. Wird durch Erepsin nicht gespalten (ABD., RI., SCH.).

Dimethyl-diglycylglycin-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_5N_3 = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 486). *B.* Die Salze entstehen bei der Behandlung von Diglycylglycin mit Dimethylsulfat und kalter verdünnter Natronlauge und Umsetzung des entstandenen Betains mit den entsprechenden Säuren (IMAI, *H.* **136**, 197). — 2 $C_9H_{18}O_4N_3 \cdot Cl$ + $PtCl_4$. Prismen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 206—207° (unkorr.).

[β-Chlor-butyryl]-diglycylglycin $C_{10}H_{16}O_5N_3Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diglycylglycin und inakt. β-Chlor-butyrylchlorid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 205; *C.* **1929** I, 2318). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Methanol und heißem Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser.

[dl-α-Brom-isocaproyl]-diglycylglycin $C_{12}H_{20}O_5N_3Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 375). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 37°: ABDERHALDEN, BROCKMANN, *H.* **170**, 153.

Carboxy-glycyl-glycin-amid $C_5H_9O_4N_3$ = $HO_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 376). Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach WESSELY, KEMM, MAYER (*H.* **180**, 64; vgl. a. LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **49** [1931], 323) vielleicht als Carbonyl-diglycin-monoamid $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ aufzufassen.

Ureidoacetyl-glycin-amid, Aminoformyl-glycyl-glycin-amid $C_5H_{10}O_3N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Die H 4, 376 als β-Form des Ureidoacetyl-glycin-amids beschriebene Verbindung ist nach WESSELY, KEMM (*H.* **174**, 309, 317) als Carbonyldiglycin-diamid $CO(NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$ (S. 795) aufzufassen.

Carboxy-diglycylglycin, Diglycylglycin-carbonsäure $C_7H_{11}O_6N_3$ = $HO_2C\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 376). Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach WESSELY, KEMM, MAYER (*H.* **180**, 64; vgl. CERCHEZ, *Bl.* [4] **49** [1931], 327) vielleicht als Carbonyl-glycin-glycylglycin $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ aufzufassen.

Carbäthoxy-diglycylglycin-äthylester, Diglycylglycincarbonsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_6N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Die H 4, 376 als β-Form des Carbäthoxy-diglycylglycin-äthylesters beschriebene Verbindung $C_{11}H_{19}O_6N_3$ ist nach WESSELY, KEMM, MAYER (*H.* **180**, 64) vielleicht als [Carbonyl-glycin-glycyl-glycin]-diäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ aufzufassen.

Carboxy-diglycylglycin-amid $C_7H_{12}O_5N_4$ = $HO_2C\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 377). Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach WESSELY, KEMM, MAYER (*H.* **180**, 64) vielleicht als Carbonyl-glycin-[glycylglycin-amid] $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ aufzufassen.

Triglycylglycin, Tetraglycin $C_8H_{14}O_5N_4$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 377; E I 486). *B.* Zur Bildung aus Chloracetyl-diglycylglycin und Ammoniak vgl. a. ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **109**, 295. — Bräunt sich von 220° an und zersetzt sich gegen 270° (A., WEIL). Löslich in 50 Tln. Wasser von 15° und in 4 Tln. Wasser von 100° (A., WEIL). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 0,5n- und 1n-Natronlauge bei ca. 17° und 37°: A., SUZUKI, *H.* **170**, 159; **173**, 251. Über Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge vgl. IMAI, *H.* **136**, 201. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 6,5: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 34; durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, G., SCHLATTER, *B.* **60**, 1909. Wird durch Pankreastrypsin + Kinase nicht gespalten (WA.-L., G., SCH.). — $C_8H_{14}O_5N_4 + CaBr_2$ (bei 130°). Pulver (PFEIFFER, *H.* **133**, 60).

Triglycylglycin-äthylester, „Biuretbase" $C_{10}H_{18}O_5N_4$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 377; E I 486). Unlöslich in Chloroform (NORTHROP, SIMMS, *J. gen. Physiol.* **12** [1928/29], 315). — Wird durch Hefe-Polypeptidase (v. EULER, JOSEPHSON, *B.* **60**, 1348; vgl. GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 661) sowie durch Darm-Erepsin (v. EU., J., *H.* **157**, 137; *B.* **60**, 1349) gespalten. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Spaltung durch Darm-Erepsin bei 25°: N., S.

Triglycylglycin-amid $C_8H_{15}O_4N_5$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 377). Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 644.

[β-Chlor-butyryl]-triglycylglycin $C_{12}H_{19}O_6N_4Cl$ = $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Triglycylglycin und inakt. β-Chlor-butyrylchlorid in 1 n-Natronlauge bei —5° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 206; *C.* **1929** I, 2318). — Krystalle (aus Wasser). F: 227°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser.

Carboxy-triglycylglycin, Triglycylglycin-carbonsäure $C_9H_{14}O_7N_4$ = $HO_2C\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 378). Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach WESSELY, KEMM, MAYER (*H.* **180**, 64) vielleicht als Carbonyl-glycin-[diglycyl-glycin] $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ aufzufassen.

Carbäthoxy-triglycylglycin-amid, Carbäthoxy-tetraglycin-amid $C_{11}H_{19}O_6N_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 378). Wird durch Darm-Erepsin und Pankreastrypsin + Kinase nicht nachweisbar gespalten (WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 641, 644).

Tetraglycylglycin, Pentaglycin $C_{10}H_{17}O_6N_5$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 378). *B.* Zur Bildung aus Chloracetyl-triglycylglycin und Ammoniak vgl. a. ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **109**, 296. — Bräunt sich von 252° an und zersetzt sich bei ca. 270° (A., WEIL). Löst sich in 700 Tln. Wasser von 15° und in 60 Tln. Wasser von 100° (A., WEIL). —

Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Salzsäure sowie durch 0,5n- und 1n-Natronlauge bei 16° und 37°: A., SUZUKI, *H.* **173**, 251, 253; durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHLATTER, *B.* **60**, 1909. Wird durch Pankreastrypsin + Kinase nicht gespalten (WA.-L., G., SCH.).

[d-α-Brom-isocaproyl]-tetraglycylglycin $C_{16}H_{26}O_7N_5Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Tetraglycylglycin und d-α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 200; *C.* **1929** I, 2318). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich von ca. 220° ab, ohne zu schmelzen. $[\alpha]_D^{20}$: +12,2° (1 n-Natronlauge; c = 2). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[d-α-Brom-isocaproyl]-tetraglycylglycinchlorid $C_{16}H_{25}O_6N_5ClBr$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von [d-α-Brom-isocaproyl]-tetraglycylglycin mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **10**, 92; *C.* **1929** I, 90). — Nicht rein erhalten. — Liefert beim Schütteln mit l-Tryptophan in Natronlauge und Behandeln des Reaktionsprodukts mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur [l-Leucyl]-pentaglycyl-l-tryptophan (Syst. Nr. 3436).

Pentaglycylglycin, Hexaglycin $C_{12}H_{20}O_7N_6$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 378; E I 487). *B.* Bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf Tetraglycylglycin und Behandlung des erhaltenen Chloracetyl-tetraglycylglycins mit gesättigtem wäßrigem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **109**, 296). — Bräunt sich bei 258° und zersetzt sich gegen 280° (A., WEIL). Löst sich in 2000 Tln. Wasser von 15° und in 200 Tln. Wasser von 100° (A., WEIL). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Salzsäure sowie durch 0,5n- und 1 n-Natronlauge bei 16° und 37°: A., SUZUKI, *H.* **173**, 251, 254; durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHLATTER, *B.* **60**, 1909. Wird durch Pankreastrypsin + Kinase nicht gespalten (WA.-L., G., SCH.).

Hexaglycylglycin, Heptaglycin $C_{14}H_{23}O_8N_7$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog Pentaglycylglycin (ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **109**, 296). — Bräunt sich bei 220° und zersetzt sich gegen 285° (A., W.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Salzsäure sowie durch 0,5n- und 1n-Natronlauge bei 16° und 37°: A., SUZUKI, *H.* **173**, 251, 255. — Wirkung auf Meerschweinchen nach interperitonealer Injektion: A., W.

ms-Methyl-glycylglycin, Glycylsarkosin $C_5H_{10}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak (D: 0,9) auf Chloracetyl-sarkosin bei Zimmertemperatur (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **61**, 450). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 200—201° (L., S., PF.). Wahre Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° $K_S(=k_W/k_b)$: $10^{-2,38}$; k_W/K_B: $10^{-8,64}$ (potentiometrisch bestimmt) (L., S., PF.; vgl. S., *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630). Geschwindigkeit der Spaltung durch verd. Salzsäure bei 100°: L., S., PF.; durch Darm-Erepsin bei 40° und p_H 8: L., S., *J. biol. Chem.* **62**, 722.

ms.ω-Dimethyl-glycylglycin, Sarkosylsarkosin $C_6H_{12}O_3N_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Methylamin-Lösung auf Chloracetylsarkosin bei Zimmertemperatur (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **61**, 451). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180—185° (L., S., PF.). Wahre Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° $K_S(=k_W/k_b)$: $10^{-2,64}$; k_W/K_B: $10^{-9,10}$ (potentiometrisch bestimmt) (L., S., PF.; vgl. S., *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630). — Geschwindigkeit der Spaltung durch verd. Salzsäure bei 100°: L., S., PF.; durch Darm-Erepsin bei 40° und p_H 8: L., S., *J. biol. Chem.* **62**, 722.

ms.ω-Diacetyl-glycylglycin-äthylester $C_{10}H_{16}O_5N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von 1.4-Diacetyl-2.5-dioxo-piperazin mit Alkohol in Gegenwart von d-Arginin bei 20° (BERGMANN, DU VIGNEAUD, ZERVAS, *B.* **62**, 1910, 1912). — Nadeln (aus Äther). F: 74—76°. — Ist gegen siedendes Wasser ziemlich beständig. Liefert bei der Einw. von kalter verdünnter Natronlauge Acetyl-glycyl-glycin-äthylester und Acetylglycin. Bei der Einw. von Alkohol in Gegenwart von d-Arginin entsteht Acetyl-glycyl-glycinäthylester.

[Dichloramino]-essigsäure-äthylester, N.N-Dichlor-glycin-äthylester $C_4H_7O_2NCl_2$ = $Cl_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Glycinäthylester (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 386, 390). — Gelbes Öl von stechendem Geruch. In kleinen Mengen im Hochvakuum destillierbar. — Zersetzt sich leicht unter Bildung von Chlorwasserstoff und Glycinäthylester-hydrochlorid.

[Dibromamino]-essigsäure-äthylester, N.N-Dibrom-glycin-äthylester $C_4H_7O_2NBr_2$ = $Br_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf Glycinäthylester (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 387, 391). — Öl. — Zersetzt sich leicht unter Bildung von Glycinäthylester-hydrobromid.

Sulfaminoessigsäure, Glycin-N-sulfonsäure $C_2H_5O_5NS = HO_3S\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Glycin mit Anhydropyridinschwefelsäure in Kaliumcarbonat-Lösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Zerlegen des entstandenen Dikaliumsalzes mit Überchlorsäure in wäßr. Lösung unter Eiskühlung (BAUMGARTEN, *H.* **171**, 63, 65). — Krystalle mit $0,5H_2O$. Zersetzt sich bei 132° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser; beim Lösen in Alkohol tritt wahrscheinlich Zersetzung ein. — Wird bei längerem Kochen in saurer Lösung hydrolysiert. — $K_2C_2H_3O_5NS + H_2O$. Krystalle (aus 40%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch.

Sulfaminoacetyl-glycin, Glycylglycin-N$^{\omega}$-sulfonsäure $C_4H_8O_6N_2S = HO_3S\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — Verbindung des Dikaliumsalzes mit Glycylglycin $4K_2C_4H_6O_6N_2S + C_4H_8O_3N_2 + 5(?)H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Glycylglycin mit Anhydropyridinschwefelsäure in Kaliumcarbonat-Lösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung (BAUMGARTEN, *H.* **171**, 64, 66). Krystalle (aus verd. Alkohol). Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110° nicht ab. Leicht löslich in Wasser.

Acetaminothioacetamid, N-Acetyl-thioglycin-amid $C_4H_8ON_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Acetaminoacetonitril in wäßrig-alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff bei 10° (JOHNSON, GATEWOOD, *Am. Soc.* **51**, 1817). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 123—124°. — Liefert beim Behandeln mit 4-Chloracetyl-brenzcatechin in Alkohol salzsaures 2-Acetaminomethyl-4-[3.4-dioxy-phenyl]-thiazol (Syst. Nr. 4382).

[Methyl-acetyl-amino]-thioacetamid, N-Methyl-N-acetyl-thioglycin-amid $C_5H_{10}ON_2S = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von aus Methylaminoacetonitril und Acetanhydrid in siedendem Benzol erhaltenem [Methyl-acetyl-amino]-acetonitril mit Schwefelwasserstoff (JOHNSON, GATEWOOD, *Am. Soc.* **51**, 1818). — Prismen (aus Wasser). F: 156—157°. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und heißem Wasser.

Imino-bis-thioacetamid(?) $C_4H_9N_3S_2 = HN(CH_2\cdot CS\cdot NH_2)_2(?)$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Sättigen einer Lösung von Iminodiacetonitril in wäßr. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1425, 1426). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 124°. Schwer löslich in Wasser. — Zersetzt sich bei der Einw. von kalter Alkalilauge unter Entwicklung von Ammoniak. [MATERNE]

2. Aminoderivate der Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Amino-propionsäuren und ihre Derivate.

α-Amino-propionsäure, Alanin, α-Alanin $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Den aus den Beziehungen zu den opt.-akt. Milchsäuren (S. 182) abgeleiteten Bezeichnungen l(+)-Alanin und d(−)-Alanin entsprechen nach der klassischen Schreibweise (s. H **31**, 5) die nebenstehenden Konfigurationsschemata. Über die Konfiguration der opt.-akt. Alanine und ihrer Derivate und über ihre sterischen Beziehungen zu Oxysäuren, Aminen, Aminosäuren usw. vgl. K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig und Wien 1933], S. 682, 701, 704, 717; G. WITTIG, Stereochemie [Leipzig 1930], S. 59, 66; FR., RHINO, *B.* **57**, 1550; FR., *Naturwiss.* **16** [1928], 587; FR., LUCHS, *B.* **61**, 1084; FR., KUHN, BUMANN, *B.* **63** [1930], 2380; FR., MEISTER, *A.* **518** [1935], 87; WOHL, SCHELLENBERG, *B.* **55**, 1405; LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **63**, 454; BANCROFT, DAVIS, *J. phys. Chem.* **35** [1931], 1640; LEITHE, *B.* **64** [1931], 2827; REIHLEN, KNÖPFLE, *A.* **523** [1936], 199; REIH., KN., SAPPER, *A.* **534** [1938], 248; SCHNEIDER, *A.* **529** [1937], 5.

CO_2H	CO_2H
$H_2N\cdot C\cdot H$	$H\cdot C\cdot NH_2$
CH_3	CH_3
l(+)-Alanin	d(−)-Alanin

a) ***Rechtsdrehendes Alanin, l(+)-Alanin, natürliches Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 381; E I 489; dort als d-Alanin bezeichnet).

Vorkommen und Bildung. Bei einigen der folgenden Angaben über Vorkommen ist nicht mit Sicherheit festzustellen, ob tatsächlich l(+)-Alanin vorgelegen hat; doch ist die Richtigkeit der Zuordnung kaum zu bezweifeln. l(+)-Alanin findet sich im Saft der Luzerne (Alfalfa) (VICKERY, *J. biol. Chem.* **65**, 659); ferner in den wäßr. Extrakten des Mycels von Aspergillus niger (VORBRODT, *Bl. Acad. polon.* [B] **1921**, 223; *C.* **1923** III, 259); des Regenwurms (MURAYAMA, AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 5; *C.* **1922** III, 928); von Octopus octopodia (MORIZAWA, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **9**, 296; *C.* **1928** II, 2479); des Fleisches der Crustacee Palinurus japonicus (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 61; *C.* **1925** I, 1091); von reifen Heringstestikeln (STEUDEL, SUZUKI, *H.* **127**, 8); von Ochsenhirn (SHIMIZU, *Bio. Z.* **117**, 260, 262) und des Chymus verschiedener Darmabschnitte des Rinds (ABDERHALDEN, *H.* **114**, 299). In der Glaskörperflüssigkeit des Rindsauges (IKEDA, *J. orient.*

Med. **2**, 140; *C.* **1926** I, 1830). Im Harn gravider Frauen (HONDA, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **6**, 411; *C.* **1926** I, 2486). — Eine Zusammenstellung der bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen erhaltenen Ausbeuten an l(+)-Alanin findet sich bei H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, 12. Bd. [Berlin 1930], S. 267. — *B.* l(+)-Alanin entsteht neben anderen Produkten bei der Spaltung von dl-Alanyl-glycylglycin mit Hefemacerationssaft (ABDERHALDEN, SINGER, *Fermentf.* **8**, 192; *C.* **1925** II, 1448), von dl-Alanyl-diglycylglycin mit Hefemacerationssaft (AB., *Fermentf.* **8**, 242; *C.* **1925** II, 1449) und von Benzoyl-dl-alanin mit Takadiastase (HOPPERT, *Bio. Z.* **149**, 512). — Zur *Darstellung* durch Hydrolyse von Seide und durch optische Spaltung von dl-Alanin vgl. KIPPING, POPE, *Soc.* **1926**, 494.

Physikalische Eigenschaften; chemisches Verhalten. Über die zwei krystallinischen Modifikationen des l(+)-Alanins vgl. BILTZ, PAETZOLD, *B.* **55**, 1066, 1073. Krystallographisches: JAITSCHNIKOW, Ж. **52**, 145; *C.* **1923** IV, 976. F: gegen 297° (ABDERHALDEN, SINGER, *Fermentf.* **8** [1924], 192). Adsorption an Tierkohle: AB., FODOR, *Fermentf.* **2**, 78; *C.* **1918** II, 738. Lichtbrechung wäßr. Lösungen: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 53; *C.* **1922** III, 557. Ultraviolett-Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen: MARCHLEWSKI, NOWOTNOWNA, *Bl.* [4] **39**, 160; *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 154; LEY, ARENDS, *B.* **61**, 217; AB., ROSSNER, *H.* **176**, 251, 257; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 642; *C.* **1928** II, 622; SHIBATA, ASAHINA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 325; *C.* **1928** I, 1194; von Natriumalanin und Alaninhydrochlorid: L., AR., *B.* **61**, 221; von Gemischen mit Glycin: L., AR., *B.* **61**, 215; vgl. a. AB., HAAS, *H.* **160**, 260; AB., RO., *H.* **176**, 252; **178**, 156. Absorptionsspektrum in 50%igem Alkohol: WARD, *Biochem. J.* **17**, 900. Drehungsvermögen in wäßr. Lösung bei verschiedenem p_H s. in der untenstehenden Tabelle. — Geschwindigkeit der Reduktion von Methylenblau in dem System

Drehungsvermögen von l(+)-Alanin in 0,75-molaren Lösungen von verschiedenem p_H.

p_H	$[M]_D^{25}$	p_H	$[M]_D^{25}$	p_H	$[M]_D^{25}$
0,57	+4,54	2,89	+1,55	10,28	+1,23
0,63	+4,57	5,83	+0,63	11,63	+1,43
1,18	+4,37	6,05	+0,65	13,10	+1,45
1,93	+3,51	9,32	+0,8		
2,39	+2,5	9,79	+1,02		

(LEVENE, Mitarb., *J. biol. Chem.* **72**, 822).

Methylenblau-Propionaldehyd (oder Acetaldehyd)-l(+)-Alanin-Phosphat bei 74° und p_H 6,8 und 7,1: HAEHN, PÜLZ, *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 87; *C.* **1925** I, 1214. Über die Veresterung mit alkoh. Salzsäure vgl. SHONLE, MITCHELL, *Am. Soc.* **42**, 1274. Drehungsänderung bei der Einw. von Methylglyoxal: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 201; von [Glycin-N-carbonsäure]-anhydrid: WESSELY, *H.* **146**, 80; von d-Fructose: N., K., *Bio. Z.* **174**, 467.

Biochemisches Verhalten. Bei den Angaben über das physiologische Verhalten ist oft nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob l(+)-Alanin oder dl-Alanin vorlag; vgl. daher auch bei dl-Alanin (S. 817). — Übersichten über das biochemische Verhalten von l(+)-Alanin finden sich bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1270; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, 12. Bd. [Berlin 1930], S. 392. l(+)-Alanin beschleunigt die Spaltung von Harnstoff durch Urease (ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* **45**, 2680). Weiteres über den Einfluß auf Enzymwirkungen s. bei MAHN in ABDERHALDEN, Biochem. Handlexikon, 12. Bd., S. 399. Oxydation zu Acetaldehyd bei der Einw. von Hautbrei von Meerschweinchen: WOHLGEMUTH, NAKAMURA, *Bio. Z.* **173**, 264. l(+)-Alanin gibt bei der Einw. von Oidium lactis l(+)-Milchsäure und wird dabei rascher angegriffen als d(−)-Alanin (OTANI, ICHIHARA, *Ber. Physiol.* **37**, 279; *C.* **1927** I, 1605). l(+)-Alanin wird von Timotheebacillen als Nährquelle verwertet (BRAUN, STAMATELAKIS, KONDO, *Bio. Z.* **145**, 392, 394) und kann Tuberkelbacillen (BR., Mitarb., *Bio. Z.* **146**, 579) und Paratyphus B-Bacillen als Kohlenstoff- und Stickstoff-Quelle dienen (BRAUN, CAHN-BRONNER, *Zbl. Bakt. Parasitenk.* [I] **86**, 12; *C.* **1921** I, 914). — Stärke des süßen Geschmacks von l(+)-Alanin in bezug auf Rohrzucker: HEIDUSCHKA, KOMM, *Z. ang. Ch.* **38**, 294. l(+)-Alanin findet sich nach Einführung per os oder durch eine Darmfistel bei Hunden teilweise in der Lymphe (ABDERHALDEN, LONDON, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 736; *C.* **1926** II, 2454). Geschwindigkeit der Resorption von l(+)-Alanin nach Verfütterung an weiße Ratten: WILSON, LEWIS, *J. biol. Chem.* **84**, 519. Bei Verfütterung an Ratten nimmt der Glykogen-Gehalt der Leber und des gesamten Gewebes zu (WI., LE., *J. biol. Chem.* **85**, 564). Verwertung von l(+)-Alanin im Organismus des Menschen: BLUM, *Beitr. Physiol.* **1**, 431; *C.* **1920** III, 392. Über die Wirkung von l(+)-Alanin auf den Energiehaushalt im tierischen und menschlichen Organismus (spezifisch-dynamische Wirkung) in Abhängigkeit von der Art der Alaninzufuhr

und dem Ernährungszustand vgl. LIEBESCHÜTZ-PLAUT, SCHADOW, *Pflügers Arch. Physiol.* **214**, 537, 541; **217**, 721, 723; *C.* **1927** I, 623; **1928** I, 714 sowie G. SCHAEFFER, E. LE BRETON, L'action dynamique spécifique des protides [Paris 1938], S. 20, 146, 155; vgl. ferner TERROINE, BONNET, *Ber. Physiol.* **39**, 681; *C.* **1927** II, 596; SETH, LUCK, *Biochem. J.* **19**, 367, 369. Biologische Wertigkeit von l(+)-Alanin als Nahrungsbestandteil: ABDERHALDEN, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 203; *C.* **1922** III, 1234. Abbau im Organismus des Hundes: AB., FRANKE, *Fermentf.* **10**, 40; *C.* **1929** I, 102. Wirkung auf die isolierte Hundeniere: FREDERICQ, BROUHA, *C. r. Soc. Biol.* **89**, 666; *C.* **1924** I, 213; F., MÉLON, *C. r. Soc. Biol.* **89**, 668; *C.* **1924** I, 213. Injektion von l(+)-Alaninhydrochlorid in das Duodenum von Hunden steigert die Pankreassekretion (ARAI, *Bio. Z.* **121**, 177, 179).

Analytisches s. bei dl-Alanin, S. 818.

Salze. $2C_3H_7O_2N + HCl$. Nadeln. F: 214° (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **135**, 31). $[\alpha]_D^{21}$: +9,1° (Wasser). — $C_3H_7O_2N + HCl$. Elektrische Leitfähigkeit eines teilweise racemisierten Präparates in Wasser bei 25°: BORK, *Ph. Ch.* **129**, 66. — Kupfer(II)-salz $Cu(C_3H_6O_2N)_2$. Krystallisiert nach ABDERHALDEN, SCHNITZLER (*H.* **163**, 98; **164**, 40) mit 1 Mol H_2O. Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen: LEY, *Z. anorg. Ch.* **164**, 394. $[\alpha]_{436}$: +14,2° (Wasser; c = 0,5) (L., TEMME, *B.* **59**, 2718), +20° (Wasser; c = 0,5) (AB., SCH., *H.* **164**, 41). Drehungsvermögen für 436 mμ bei verschiedenen Konzentrationen in Wasser: AB., SCH., *H.* **164**, 41; in wäßr. Ammoniak: L., T. Elektrische Leitfähigkeit von wäßr. Lösungen: AB., SCH., *H.* **163**, 99. — Verbindung mit Calciumjodid $2C_3H_7O_2N + CaI_2 + 2H_2O$. Krystalle. F: 115° (SPITZ, D.R.P. 318343; *C.* **1920** II, 601; *Frdl.* **13**, 766). Leicht löslich in Wasser und in 50%igem Alkohol sowie in warmem absolutem Alkohol. — Bleisalz. Dreht in wäßr. Lösung nach links (AB., FRANKE, *Fermentf.* **10** [1929], 49). — Chrom(III)-salz. Rot. Zeigt in 50%iger Schwefelsäure sehr geringes Drehungsvermögen, das von Linksdrehung im Rot zu Rechtsdrehung im Blau geht (LIFSCHITZ, *Ph. Ch.* **114**, 496). — Kobalt(III)-salz $Co(C_3H_6O_2N)_3$. Neben der roten und violetten Form (E I 489) existiert noch eine dunkler violette, in Wasser sehr leicht lösliche Form; die violette und die dunkelviolette Form krystallisieren mit 1 H_2O (LI., *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 663; *C.* **1925** I, 479). $[M]_{656}$ der roten Form: —480° (LEY, TEMME, *B.* **59**, 2719). Rotationsdispersion der 3 Formen in Wasser und 50%iger Schwefelsäure: LI., *Ph. Ch.* **114**, 494; *Versl. Akad. Amsterdam* **33**, 662. — Doppelsalz des Kaliumsalzes mit Platin(II)-chlorid (LEY, TEMME, *B.* **59**, 2718). — Verbindung mit Glycin und Chlorwasserstoff $C_3H_7O_2N + C_2H_5O_2N + HCl$. Nadeln. Sintert bei 105°, schmilzt bei 177°; zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 186° (A., S., *H.* **135**, 29, 31). $[\alpha]_D^{22}$: +3,8° (Wasser); $[\alpha]_D^{19}$: +4,4° (Wasser). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in die Verbindung von 2 Mol Glycin, mit 1 Mol Chlorwasserstoff über.

Linksdrehender α-Amino-propionsäure-äthylester, l(—)-Alaninäthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 382; E I 489). Das Hydrochlorid liefert mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther linksdrehenden β-Amino-α.α-diphenylpropyl-alkohol (MCKENZIE, ROGER, WILLS, *Soc.* **1926**, 781, 785).

l(+)-α-Methylamino-propionsäure, l(+)-Methylalanin $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (E I 490). *B.* Beim Behandeln von d(+)-α-Brom-propionsäure mit 33%iger Methylamin-Lösung und 2maligen Abdampfen der wäßr. Lösung mit gefälltem Bleihydroxyd; Reinigung über das Kupfer(II)-salz (LEY, TEMME, *B.* **59**, 2717). — Nadeln. Schmilzt und sublimiert wasserfrei bei 274° unter Zersetzung. $[\alpha]_{578}$: +7,9° (Wasser; c = 3). — Wird beim Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxyd in Wasser teilweise racemisiert. — Kupfer(II)-salz. $[\alpha]_{446}$: —34,1° (Wasser).

l(—)-α-Acetamino-propionsäure, l(—)-Acetylalanin $C_5H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Alanin und Acetanhydrid in Natronlauge (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 321). — Krystalle (aus Essigester + Benzol). F: 116°. Löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Äther. $[\alpha]_D^{16}$: —45,6° (Wasser; p = 5).

l(—)-α-Chloracetamino-propionsäure, l(—)-Chloracetylalanin $C_5H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 383). *B.* Zur Bildung aus l(+)-Alanin nach E. FISCHER, SCHULZE (*B.* **40** [1907], 945) vgl. ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 453; *C.* **1928** II, 574. — $[\alpha]_D^{20}$: —44,5° (Wasser). — $AgC_5H_7O_3NCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Färbt sich beim Erhitzen graubraun ohne zu schmelzen.

l(—)-α-Acetamino-propionsäure-methylester, l(—)-Acetylalanin-methylester $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der alkoh. Lösung von l(—)-Acetylalanin und Diazomethan in Äther (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 321). — Gelbe Flüssigkeit. Im Hochvakuum destillierbar. $[\alpha]_D^{16}$: —64,3° (Wasser; p = 4).

l(—)-α-Acetamino-propionsäure-äthylester, l(—)-Acetylalanin-äthylester $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus l(—)-Alanin-äthylester und Acetanhydrid in Äther (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1554). — Ist hygroskopisch. F: 34—35°.

$[\alpha]_{546}^{20}$: —46,4° (unverdünnt), —9,3° (Tetrachloräthan; p = 5), —32,5° (Tetrachloräthan; p = 20,7), —46,8° (Tetrachloräthan; p = 35,1), —66,4° (Alkohol; p = 6). Rotationsdispersion in unverdünntem Zustand und von Lösungen in Tetrachloräthan: F., R.

Glycyl-l-alanin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 384; E I 491). *B.* Bei der Spaltung von l-Leucyl-glycyl-l-alanin und Glycyl-l-leucyl-glycyl-l-alanin durch 1 n-Natronlauge, neben anderen Produkten (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *H.* **170**, 149, 156). Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von Glycyl-l-alanin-anhydrid (A., BUADZE, *H.* **162**, 311). — *Darst.* aus dem Ammoniumsalz des Chloracetyl-l-alanins in alkoh. Ammoniak: A., BR., *Fermentf.* **9**, 455; *C.* **1928** II, 574. — Nadeln. F: 235—236° (korr.; Zers.) (A., BR., *Fermentf.* **9**, 455). — Beständig gegen Einw. von Natrium und Alkohol (A., STIX, *H.* **132**, 248). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Salzsäure: JAITSCHNIKOW, *B.* **56**, 2226; Ж. **52**, 147; *C.* **1923** III, 1554; A., BR., *H.* **170**, 151; durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., BR., *H.* **170**, 149. — Silbersalz $AgC_5H_9O_3N_2$. Nadeln. Wird am Licht braunrot. Ziemlich schwer löslich in Wasser (A., BR., *Fermentf.* **9**, 455; *C.* **1928** II, 574). — Kupfersalz. Dreht in wäßr. Lösung nach rechts (A., BU., *H.* **162**, 312).

[d-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-alanin $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 384). *B.* Aus Glycyl-l-alanin und d-α-Brom-isocaproylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 455; *C.* **1928** II, 574). — Krystalle (aus Wasser). F: 132—133° (korr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Essigester, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +31,2° (Alkohol; p = 7).

Glycyl-l-alanyl-glycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 385). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch polypeptidasehaltige Hefe-Protease bei 40° und p_H 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 664.

[l-Alanyl]-l-alanin $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 385; E I 491). *Darst.* Durch 3tägiges Aufbewahren von d-[α-Brom-propionyl]-l-alanin in wäßr. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, DELGADO Y MIER, *Fermentf.* **10**, 252; *C.* **1929** I, 2320). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 297° (A.; D. Y M.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Salzsäure: JAITSCHNIKOW, *B.* **56**, 2226; Ж. **52**, 147; *C.* **1923** III, 1554; durch 1 n-Natronlauge bei 18° und 37°: A., D. Y M., *Fermentf.* **10**, 254; durch Erepsin: A., D. Y M., *Fermentf.* **10**, 255; LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 229. Einfluß von Kupferhydroxyd oder Hefemacerationssaft auf das Gleichgewicht [l-Alanyl]-l-alanin ⇌ l-Alanin-anhydrid + H_2O: A., HAAS, *H.* **155**, 205.

[d-α-Brom-propionyl]-l-alanyl-l-alanin $C_9H_{15}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Alaninanhydrid und d(+)-α-Brom-propionylchlorid in 1 n-Natronlauge (ABDERHALDEN, DELGADO Y MIER, *Fermentf.* **10**, 253; *C.* **1929** I, 2321). — F: 148°.

[l-Alanyl]-l-alanyl-l-alanin $C_9H_{17}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf [d-α-Brom-propionyl]-l-alanyl-l-alanin bei 37° (ABDERHALDEN, DELGADO Y MIER, *Fermentf.* **10**, 253; *C.* **1929** I, 2321). — Amorph. F: 245°. $[\alpha]_D^{20}$: —15,1° (Wasser; c = 5). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge und durch Erepsin: A., D. Y M.

β-Chlor-[l-α-amino-propionsäure]-methylester, β-Chlor-l-alanin-methylester $C_4H_8O_2NCl = H_2N\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 385). Das Hydrochlorid liefert mit Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung rechtsdrehenden β-Chlor-α-benzamino-propionsäuremethylester (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 317).

b) ***Linksdrehendes Alanin, d(—)-Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 385; E I 491). *Darst.* Man erhitzt aus dl-Alaninäthylester erhaltenen [d-Campheryliden-(3)-methyl]-d-alanin-äthylester $C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:CH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CO\end{matrix}\right.$ mit konz. Salzsäure und zerlegt das entstandene d(—)-Alaninhydrochlorid mit Bleihydroxyd (KIPPING, POPE, *Soc.* **1926**, 496). Zur Darstellung aus d(—)-Benzoylalanin nach E. FISCHER (*B.* **32** [1899], 2454) vgl. SJOLLEMA, SEEKLES, *R.* **45**, 233. Darstellung durch Vergärung von dl-Alanin mit Hefe nach EHRLICH (*Bio. Z.* **1** [1906], 8): ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 452; *C.* **1928** II, 574. — Geschwindigkeit der Reduktion von Methylenblau in dem System Methylenblau-Propionaldehyd-d(—)-Alanin-Phosphat bei 74° und p_H 7,1: HAEHN, PÜLZ, *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 87; *C.* **1925** I, 1214. Liefert beim Aufbewahren mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid bei 0° das 1-Acetyl-Derivat des linksdrehenden 5-Methyl-2-thio-hydantoins (S., S., *R.* **45**, 234). — Eine Übersicht über das biochemische Verhalten s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1270;

H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, 12. Bd. [Berlin 1930], S. 401. d(—)-Alanin gibt bei der Einw. von Oidium lactis l(+)-Milchsäure und wird dabei langsamer angegriffen als l(+)-Alanin (ÓTANI, ICHIHARA, *Ber. Physiol.* **37**, 279; *C.* **1927** I, 1605). Findet sich nach Einführung per os oder durch eine Darmfistel bei Hunden teilweise in der Lymphe (ABDERHALDEN, LONDON, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 736; *C.* **1926** II, 2454). Abbau im Organismus des Hundes: A., FRANKE, *Fermentf.* **10**, 40; *C.* **1929** I, 102. — Bleisalz. Dreht in wäßr. Lösung nach rechts (A., F., *Fermentf.* **10**, 49). — Kobalt(III)-salz $Co(C_3H_6O_2N)_3$. Existiert in 2 Formen: rote Nadeln, $[M]_{666}$: +475° und violette Tafeln, $[M]_{666}$: —1315° (50%ige Schwefelsäure) (LEY, TEMME, *B.* **59**, 2719).

Rechtsdrehender α-Amino-propionsäure-äthylester, d(+)-Alaninäthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 491). Gibt bei mehrwöchigem Aufbewahren rechtsdrehendes Alaninanhydrid (KIPPING, POPE, *Soc.* **1926**, 496).

[d-Alanyl]-glycin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 386; E I 491). Wird durch Erepsin nicht hydrolysiert (LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 229).

[d-Alanyl]-glycylglycin, [d-Alanyl]-diglycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 386). *B.* Bei der Spaltung von dl-Alanyl-glycylglycin mit Hefemacerationssaft, neben anderen Produkten (ABDERHALDEN, SINGER, *Fermentf.* **8**, 189, 192; *C.* **1925** II, 1448). — $[\alpha]_D^{20}$: —32,5° (Wasser; p = 10).

[d-Alanyl]-diglycylglycin, [d-Alanyl]-triglycin $C_9H_{16}O_5N_4 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Spaltung von dl-Alanyl-diglycylglycin mit Hefemacerationssaft, neben anderen Produkten; Reinigung über das Hydrochlorid des Äthylesters (ABDERHALDEN, *Fermentf.* **8**, 242; *C.* **1925** II, 1449). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 225° gelb und zersetzt sich gegen 250°. $[\alpha]_D$: —28,5° (Wasser; p = 5).

[d-Alanyl]-l-alanin $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 386). Wird durch Erepsin nicht hydrolysiert (LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 229).

d(—)-α-Methylamino-propionsäure, d(—)-Methylalanin $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 491). *B.* Beim Behandeln von l(—)-α-Brom-propionsäure mit 33%iger Methylamin-Lösung und 2maligen Abdampfen der wäßr. Lösung mit gefälltem Bleihydroxyd; Reinigung über das Kupfer(II)-salz (LEY, TEMME, *B.* **59**, 2717). — Nadeln. Schmilzt und sublimiert wasserfrei bei 274° unter Zersetzung. $[\alpha]_{578}$: —6,85° (Wasser; c = 1). Rotationsdispersion: L., T. — Wird beim Kochen mit frischgefälltem Kupferoxyd in Wasser teilweise racemisiert. — Natriumsalz. $[\alpha]_{578}$: —3,6° (Wasser; c = 4). Rotationsdispersion: L., T. — Kupfer(II)-salz $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Indigoblaue Krystalle. $[\alpha]_{448}$: +30,8° (Wasser; c = 0,9). Änderung des Drehungsvermögens bei Zusatz von Ammoniak: L., T. — Nickelsalz. Blaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $KC_4H_8O_2N + PtCl_2$. Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. $[\alpha]_{578}$: —16,8° (Wasser; c = 2). Rotationsdispersion: L., T. — Hydrochlorid. $[\alpha]_{578}$: —11° (Wasser; c = 4). Rotationsdispersion: L., T.

[l-α-Brom-propionyl]-d-alanyl-glycin $C_8H_{13}O_4N_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von [d-Alanyl]-glycin mit l(—)-α-Brom-propionylchlorid und Natronlauge (LEVENE, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 221). — Krystalle (aus Wasser oder aus Aceton + Petroläther). F: 151—154°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +26,2° (Wasser; c = 3); ein anderes Präparat hatte die Drehung +28°.

Glycyl-d-alanyl-glycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Wird durch 0,5n-Natronlauge in 50 Tagen zu etwa 80% hydrolysiert (LEVENE, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **68**, 278, 283); wird von 0,1 n-Natronlauge in 48 Stunden nicht angegriffen (L., PF., *J. gen. Physiol.* **9**, 184; *C.* **1926** I, 677).

Chloracetyl-glycyl-d-alanyl-glycin $C_9H_{14}O_5N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Glycyl-d-alanyl-glycin mit Chloracetylchlorid und Natronlauge (LEVENE, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **68**, 279). — Wurde nicht rein erhalten. F: 130° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Aceton, Äther, Benzol, Petroläther und Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: +48,3° (Wasser; c = 3).

Glycyl-glycyl-d-alanyl-glycin $C_9H_{16}O_5N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-glycyl-d-alanyl-glycin beim Aufbewahren mit wäßr. Ammoniak (LEVENE, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **68**, 280). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 205° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +53,7° (Wasser; c = 3). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Natronlauge: L., PF.

[d-Alanyl]-d-alanyl-glycin $C_8H_{15}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Brom-propionyl]-d-alanyl-glycin beim Stehenlassen mit wäßr. Ammoniak (LEVENE, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 222). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 241° bis 242° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +46,1° (Wasser; c = 3); ein anderes Präparat zeigte die Drehung +47,2°.

Chloracetyl-d-alanyl-d-alanyl-glycin $C_{10}H_{16}O_5N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von [d-Alanyl]-d-alanyl-glycin mit Chloracetylchlorid und Natronlauge (LEVENE, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 222). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform). F: 180°. Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und heißem Aceton, ziemlich leicht in Essigester, unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +95° (Wasser; c = 3).

Glycyl-d-alanyl-d-alanyl-glycin $C_{10}H_{18}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-d-alanyl-d-alanyl-glycin beim Stehenlassen mit wäßr. Ammoniak (LEVENE, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 223). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 263—265° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +104,8° (Wasser; c = 3). Drehungsvermögen in wäßr. Lösung bei 25° und p_H 0,25—13,35: LEVENE, Mitarb., *J. biol. Chem.* **72**, 824. — Geschwindigkeit der Racemisierung durch Natronlauge: L., PF.

Rechtsdrehende β-Chlor-α-amino-propionsäure, β-Chlor-[d(+)-α-amino-propionsäure], β-Chlor-d(+)-alanin $C_3H_6O_2NCl = H_2N\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus d-Serinmethylester, Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid; man verseift sein salzsaures Salz durch Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 100° (KARRER, *Helv.* **6**, 958). — Besitzt abgesehen von der Drehung dieselben Eigenschaften wie die linksdrehende Form (H 385). — Liefert beim Aufbewahren mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur d(−)-α.β-Diamino-propionsäure.

Methylester $C_4H_8O_2NCl = H_2N\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. bei der Säure. — Besitzt abgesehen von der Drehung dieselben Eigenschaften wie die linksdrehende Form (S. 812 und H 385) (KARRER, *Helv.* **6**, 958).

c) ***Opt.-akt. Alaninderivate unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

Harnstoff-N.N'-bis-[α-propionsäure], Carbonyldialanin $C_7H_{12}O_5N_2 = CO[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus racem. Carbonyldialanin durch Spaltung mit Strychnin (GRÄNACHER, WOLF, *Helv.* **11**, 179). — Dreht in Wasser nach rechts. — Das Natriumsalz dreht in Wasser nach links. — Das Strychninsalz löst sich leicht in Wasser.

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus racem. Carbonyldialanin durch Spaltung mit Strychnin (GRÄNACHER, WOLF, *Helv.* **11**, 179). — Nadeln (aus Wasser). F: 189—190°. $[\alpha]_D$: −21,0° (Wasser). — Natriumsalz. Dreht in Wasser nach rechts. — Strychninsalz $C_7H_{12}O_5N_2 + 2C_{21}H_{22}O_2N_2$. Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D$: −20,6° (Wasser; c = 2). Schwer löslich in Wasser.

d) ***Inakt. α-Amino-propionsäure, dl-Alanin*** $C_3H_7O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 387; E I 491). Bei einigen Angaben über Vorkommen von l(+)-Alanin (S. 809) kann auch dl-Alanin vorgelegen haben.

Bildung und Darstellung.

Kinetik der Bildung von dl-Alanin aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure: SANNIÉ, *Bl.* [4] **37**, 1557; **39**, 254, 274. Zur Bildung von Alanin aus α-Brom-propionsäure und alkoh. Ammoniak, aus Brenztraubensäure und Ammoniumcarbonat über Acetylalanin und durch Reduktion von Oximino-propionsäure mit Zinn und Salzsäure vgl. SIMON, PIAUX, *Bl. Soc. Chim. biol.* **6** [1924], 419. Alanin entsteht bei der Hydrierung von Brenztraubensäure + Ammoniak in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Wasser (AUBEL, BOURGUEL, *C. r.* **186**, 1845) oder in Gegenwart von kolloidalem Platin in Alkohol (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 198). Bei der Reduktion von α-Oximino-propionsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 7—10° (ISHIBASHI, *Trans. am. electroch. Soc.* **45**, 172; *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 41; *C.* **1924** II, 22; **1926** I, 1794) oder mit gärender Hefe (MAURER, *Bio. Z.* **189**, 217). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure auf 5-Nitro-4-methyl-imidazol (FARGHER, *Soc.* **117**, 676) oder 5-Nitro-1.4-dimethyl-imidazol (PYMAN, *Soc.* **121**, 2623). Neben anderen Produkten bei der Hydrolyse von 3.6-Dioxo-2-methyl-5-benzyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrazin und 3.6-Dioxo-2-methyl-5-benzyliden-piperazin (BERGMANN, MIEKELEY, *A.* **458**, 68, 71), 3.6-Dioxo-2-methyl-5-benzyl-piperazin (B., M., *A.* **458**, 70), 3.6-Dioxo-2-methyl-5-methylen-piperazin und 3.5.6-Trioxo-2-methyl-piperazin mit Salzsäure (B., M., KANN, *H.* **146**, 260, 262).

Zur Darstellung aus Acetaldehyd, Ammoniumchlorid und Natriumcyanid nach ZELINSKI, STADNIKOW (*B.* **41** [1908], 2061) vgl. BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 408; ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 452; *C.* **1928** II, 574; BENEDICT, *Am. Soc.* **51**, 2277. Man schüttelt α-Brom-propionsäure-äthylester mit der 12fachen Gewichtsmenge wäßr. Ammoniak (D: 0,91) bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Lösung (TISCHTSCHENKO, *Ж.* **58**, 304; *C.* **1923** III, 1001). — Trennung von den Dioxopiperazinen in den Hydrolysenprodukten der Proteine durch Einleiten von Kohlendioxyd in die barytalkalische Lösung und Fällen der Aminosäure durch Alkohol oder Aceton als Carbamat: BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **41**, 105.

Physikalische Eigenschaften.

Krystallographisches: STEINMETZ, *Z. Kr.* **56**, 157. Optische Eigenschaften der Krystalle: KEENAN, *J. biol. Chem.* **62**, 164, 172. Der Schmelzpunkt des dl-Alanins ist infolge Zersetzung sehr stark von der Geschwindigkeit des Erhitzens und anderen Versuchsbedingungen abhängig; die Angaben der Literatur liegen zwischen 295—296° (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 199) und 264—265° (Zers.) (ZELINSKI, STADNIKOW, *B.* **41** [1908], 2062; vgl a. WEYL, *B.* **21** [1888], 1531). — 5 cm^3 der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 21° 0,6935 g Alanin (PFEIFFER, ANGERN, *H.* **133**, 186). Wird aus der bei 21° gesättigten wäßrigen Lösung durch Kaliumacetat zu 12,4%, durch Ammoniumsulfat zu 19,6% ausgesalzen (PF., A., *H.* **133**, 188). Einfluß von Alanin auf die Quellung von Agar in Wasser: MACDOUGAL, SPOEHR, *Bot. Gaz.* **70**, 269; *C.* **1921** III, 160. Gefrierpunktserniedrigungen wäßr. Lösungen von Alanin bei Gegenwart von Natriumchlorid, Kaliumjodid, Bariumchlorid und Strontiumchlorid: PF., A., *H.* **135**, 21. Kryoskopisches Verhalten von Gemischen mit Glucose und Fructose s. S. 817. Dichte und Viscosität von Lösungen in Wasser, verd. Salzsäure und verd. Kalilauge bei 18° und 40°: HEDESTRAND, *Z. anorg. Ch.* **124**, 160; *Ark. Kemi* **8**, Nr. 5, S. 5; *C.* **1922** III, 345; Einfluß von Salzen darauf: H., *Z. anorg. Ch.* **124**, 172. Adsorption von Alanin an Kohle: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 496, 502; WUNDERLY, *Ph. Ch.* **112**, 183; vgl. jedoch PHELPS, PETERS, *Pr. roy. Soc.* [A] **124**, 563; *C.* **1929** II, 2546; an koaguliertes Eiweiß und an Organpräparate: DE ANCIÃES, *Bio. Z.* **144**, 185; an Erythrocyten: SBARSKY, MUCHAMEDOFF, *Bio. Z.* **155**, 497; KULTJUGIN, IWANOWSKI, *Bio. Z.* **200**, 238; an das Enzym aus Bact. coli, das Milchsäure als Wasserstoffdonator aktiviert: QUASTEL, WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **22**, 692. Einfluß von Alanin auf die Thixotropie von Eisen(III)-oxyd-Sol: FREUNDLICH, RAWITZER, *Koll. Beih.* **25**, 236, 239; *C.* **1928** I, 888; FR., SÖLLNER, *Koll.-Z.* **45**, 348; *C.* **1928** II, 1535; auf die Koagulation von Eisen(III)-oxyd-Sol durch Natriumchlorid-Lösung: FR., ROSENTHAL, *Koll.-Z.* **37**, 129; *C.* **1925** II, 2249.

Über das Absorptionsspektrum vgl. die Angaben bei l(+)-Alanin (S. 810). — Einfluß von ultraviolettem Licht auf die Fluorescenz von Alanin in wäßr. Lösung bei Abwesenheit und Anwesenheit von Luft: WELS, *Pflügers Arch. Physiol.* **219**, 746, 748; *C.* **1928** II, 1304; vgl. a. NEWCOMER, *Am. Soc.* **42**, 1999. Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen von Alanin bei 18°: HEDESTRAND, *Ph. Ch.* **135**, 41; bei 19,8°: WALDEN, WERNER, *Ph. Ch.* **129**, 415. Einfluß von Alanin auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Eisen(III)-oxyd-Sol: FREUNDLICH, ROSENTHAL, *Koll.-Z.* **37**, 130; *C.* **1925** II, 2249. Elektrolytische Dissoziationskonstanten s. in den untenstehenden Tabellen. Umrechnungen älterer Werte der Dissoziationskonstanten s. in *Landolt-Börnst.* E II [Berlin 1931], S. 1095. Potentiometrische Titration wäßr. Lösungen von Alanin mit Salzsäure bzw. Natronlauge: ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 294; *C.* **1921** I, 614; HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 445; *C.* **1924** I, 435. Colorimetrisch ermittelter p_H-Verlauf bei der Titration mit Natronlauge in Gegenwart von Formaldehyd: HA., *Pr. roy. Soc.* [B] **104**, 421, 425; *C.* **1929** II, 860. Isoelektrischer Punkt: p_H 5,3 (potentiometrisch bestimmt), 6,15 (mit Indikatoren bestimmt) (E., N., F., *J. gen. Physiol.* **3**, 299; *C.* **1921** I, 614). Volumenänderung in wäßr. Lösung beim Versetzen mit Säuren bzw. Alkalien: WEBER, NACHMANNSOHN, *Bio. Z.* **204**, 234. Wärmetönung der Salzbildung mit Milchsäure: MEYERHOF, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 56; *C.* **1922** III, 1235.

Scheinbare Dissoziationskonstanten von dl-Alanin in wäßriger Lösung.

Temperatur	k_S	k_b	Methode
18°	$1,4 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-12}$	potentiometrisch[1])
25°	$1,8 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-12}$	potentiometrisch[2])

Wahre Dissoziationskonstanten von dl-Alanin in wäßriger Lösung bei 25°.

$K_S = \frac{k_W}{k_b}$	$K_B = \frac{k_W}{k_s}$	Methode
$10^{-2,61}$	$10^{-4,18}$	Umrechnung früherer Werte[3])
$10^{-2,50}$	$10^{-4,87}$	Aus Messungen von Winkelblech (*Ph. Ch.* **36** [1901], 560, 561) berechnet[4])
$10^{-2,30}$		Leitfähigkeitsmessung an einem zu 50% opt.-akt. Präparat[4])

[1]) HIRSCH, *Bio. Z.* **147**, 466. — [2]) HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 464, 470; *C.* **1924** I, 435; vgl. SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630. — [3]) BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152. — [4]) BORK, *Ph. Ch.* **129**, 62, 66.

Alanin hemmt die Autoxydation von Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 411). Zur hydrolytischen Wirkung auf Ester vgl. BOSMAN, *Trans. roy. Soc. S. Africa* **13**, 245; *C.* **1927** I, 1819. Die wäßr. Lösung von Alanin wirkt hydrolytisch auf Stärke (Amylose) (BIEDERMANN, *Arch. néerl. Physiol.* **7**, 156; *C.* **1923** I, 364). Einfluß von Alanin auf die Geschwindigkeit der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Glucose oder Fructose: ORT, BOLLMANN, *Am. Soc.* **49**, 806; O., *Am. Soc.* **50**, 421; bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht: O., *J. phys. Chem.* **33**, 834, 838. Über die hemmende Wirkung von Alanin bei der Oxydation von Glucose in carbonathaltigen alkalischen Kupfer-Lösungen vgl. LUNDIN, *Bio. Z.* **207**, 102.

Chemisches Verhalten.

Alanin liefert beim Erhitzen in geschmolzenem Diphenylamin Äthylamin und Kohlendioxyd (ABDERHALDEN, GEBELEIN, *H.* **152**, 127). Bei der Elektrolyse von Alanin in 2 n-Schwefelsäure entstehen Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (FICHTER, KUHN, *Helv.* **7**, 171). — Die wäßr. Lösung liefert beim Erhitzen auf 100° in Gegenwart von Kohle unter Luftabschluß Ammoniumlactat, Acetaldehyd, Ameisensäure, Alkohol und Ammoniumcarbonat (WUNDERLY, *Ph. Ch.* **112**, 183; MOLINARI, *Helv.* **14** [1931], 672, 685; vgl. FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53**/**54**, 130); Geschwindigkeit dieser Reaktion: W.; M.; vgl. a. BAUR, *Ph. Ch.* **112**, 202[1]). Beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Blutkohle bei 38° bilden sich Kohlendioxyd und Ammoniak im Verhältnis 1:1; daneben entstehen Acetaldehyd, Essigsäure und andere Produkte (WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 198, 201). Geschwindigkeit der Oxydation der wäßr. Lösung von Alanin mit Sauerstoff in Gegenwart von Blutkohle bei 20°: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 497, 502; bei 37°: HENNICHS, *Bio. Z.* **171**, 360; *B.* **59**, 221; bei 40°: GOMPEL, MAYER, WURMSER, *C. r.* **178**, 1026; MAY., WU., *Ann. Physiol. Physicoch. biol.* **2**, 334; *C.* **1927** I, 1851. Alanin wird in wäßr. Lösung beim Durchleiten von Luft im Sonnenlicht oxydiert (PALIT, DHAR, *J. phys. Chem.* **32**, 1265). Eine wäßr. Lösung von Alanin-natrium gibt beim Schütteln mit Sauerstoff in Gegenwart von wenig Kupfer geringe Mengen Brenztraubensäure; mit steigendem Zusatz von Kupfer tritt die Bildung von Brenztraubensäure gegenüber der Ausbeute an Kohlendioxyd und anderen Produkten mehr und mehr zurück (SIMON, PIAUX, *C. r.* **176**, 1228; *Bl. Soc. Chim. biol.* **6**, 420; *C.* **1924** II, 1457). Brenztraubensäure entsteht ferner bei der Oxydation von Alanin mit Eisen(II)-dicarbonat und Luft in wäßr. Lösung (BASS, *C. r. Soc. Biol.* **93**, 570; *C.* **1925** II, 2204). Beim Schütteln der wäßr. Lösung von Alanin mit Sauerstoff in Gegenwart von Brenzcatechin bilden sich geringe Mengen Acetaldehyd (SCHAAF, *Bio. Z.* **205**, 449). Oxydation von Alanin durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Chlorogensäure: OPARIN, *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 542; *C.* **1925** II, 728. Beim Kochen von Alanin mit 50%iger Essigsäure unter Durchleiten von Luft in Gegenwart von Isatin erfolgt Oxydation unter Bildung beträchtlicher Mengen Acetaldehyd (LANGENBECK, *B.* **60**, 933). Geschwindigkeit der Oxydation von Alanin mit Wasserstoffperoxyd in einer wäßr. Lösung von Natriumdicarbonat und Natriumcarbonat bei 38°: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 501; in konz. Schwefelsäure bei 118—160°: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 563; *C.* **1927** I, 1902; in verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen(II)- oder Eisen(III)-ammoniumsulfat zwischen 20° und 30°: WIELAND, FRANKE, *A.* **457**, 48. Alanin wird durch Wasserstoffperoxyd in verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat zu Acetaldehyd, Formaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlendioxyd oxydiert (FICHTER, KUHN, *Helv.* **7**, 171). Bei der Oxydation von Alanin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart einer Spur Eisen(II)-sulfat in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur oder mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung in Gegenwart von Formaldehyd bei 30° entstehen geringe Mengen Cyansäure (FEARON, MONTGOMERY, *Biochem. J.* **18**, 580). Oxydation von Alanin durch wäßr. Zinkpermanganat-Lösung: ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **143**, 130; mit Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53**/**54**, 5. Alanin wird beim Behandeln der wäßr. Lösung mit 1.3-Dinitro-benzol oder Alloxan in Gegenwart von Palladiumschwarz (WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 205), mit Methylglyoxal oder Phenylglyoxal (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 204, 209) oder mit p-Benzochinon bei 20° (WIE., BE., *A.* **439**, 206) zu Acetaldehyd und anderen Produkten oxydiert. Geschwindigkeit der Reaktion von Alanin mit p-Benzochinon und Toluchinon: COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320; C., NICHOLAS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 60 T; *C.* **1927** I, 2203. Oxydation von Alanin in Wasser durch o-Benzochinon: HAPPOLD, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 99; PLATT, WORMALL, *Biochem. J.* **21**, 27; durch Dithiodiglykolsäure: WIE., BE., *A.* **439**, 205. Eine wäßr. Lösung von Alanin reduziert im Dunkeln zwischen p_H etwa 5 und 9 Thionin (AUBEL, GENEVOIS, *C. r.* **183**, 95). Zum Verhalten von Methylenblau als Wasserstoffacceptor bei der Dehydrierung von Alanin vgl. WIE., BE., *A.* **439**, 207. Geschwindigkeit der Reduktion von Methylenblau in dem System Methylenblau-Propionaldehyd-Phosphat-dl-Alanin bei 74° und p_H 6,8 und 7,1: HAEHN, PÜLZ, *Ch. Zelle Gewebe* **12**, 87; *C.* **1925** I, 1214; in Mischungen von Alanin mit Fructose: v. EULER, JOHANSSON, *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 263; *C.* **1929** I, 228.

[1]) Vgl. a. S. 774 Anm.

Zur Einw. von Natriumhypochlorit auf Alanin unter Bildung von Acetaldehyd (H 388), Kohlendioxyd und Stickstoff vgl. ENGFELDT, *H.* **121**, 30, 46; WRIGHT, *Biochem. J.* **20**, 526, 528. Geschwindigkeit der Freisetzung von Stickstoff aus Alanin durch salpetrige Säure zwischen 4° und 23°: DUNN, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **53**, 404; bei 25°: TAYLOR, *Soc.* **1928**, 1901. Gleichgewicht von Alanin mit Formaldehyd in Wasser: SVEHLA, *B.* **56**, 336. Alanin gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin α-Acetamino-α-methyl-aceton (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 102). Beim Erhitzen von Alanin mit Benzaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° entsteht eine Verbindung $(C_{10}H_{11}O_2N)_x$ (gelbliches Pulver; schmilzt unscharf bei 185—190°) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **84**, 680). „Melanoidine" werden neben Acetaldehyd und anderen Produkten aus Alanin und d-Glucose je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen gebildet beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (GRÜNHUT, WEBER, *Bio. Z.* **121**, 111; AMBLER, *Ind. Eng. Chem.* **21**, 48; *C.* **1929** II, 414) sowie beim Erhitzen in Glycerin auf 120—130° (AKABORI, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 673; *C.* **1928** I, 1757). Ferner entstehen Melanoidine beim Erhitzen wäßr. Lösungen von Alanin und Fructose (GR., WE., *Bio. Z.* **121**, 112; RIPP, *Z. Verein dtsch. Zuckerind.* **1926**, 641; *C.* **1926** II, 2698). Über Melanoidinbildung beim Erhitzen wäßr. Lösungen von Alanin mit Arabinose, Galaktose und das Verhalten von Alanin gegenüber Maltose, Lactose und anderen Zuckern vgl. GR., WE., *Bio. Z.* **121**, 112. Kryoskopisches Verhalten der Lösungen von Alanin und d-Glucose in verd. Natronlauge: v. EULER, BRUNIUS, JOSEPHSON, *H.* **155**, 263; von Alanin und Fructose in Wasser: v. EU., BR., *H.* **161**, 269. Auf Zusatz von Alanin wird das Drehungsvermögen wäßr. Fructose-Lösungen erhöht (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **162**, 496).

Biochemisches Verhalten.

Siehe auch die Vorbemerkung bei l(+)-Alanin (S. 809). Übersichten über das biochemische Verhalten von Alanin s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1270; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, 12. Bd. [Berlin 1930], S. 401. — Alanin wird durch Enzyme von Aspergillus flavus unter Freiwerden von Ammoniak zersetzt (THAKUR, NORRIS, *J. indian Inst. Sci.* [A] **11**, 153; *C.* **1929** I, 1014). Die Desaminierung und Oxydation von Alanin durch Tyrosinase aus Lactarius vellereus (ROBINSON, MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 252) oder aus Kartoffeln (HAPPOLD, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 94, 98) geht nur in Gegenwart von Phenolen wie p-Kresol oder Brenzcatechin vonstatten. Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation von Alanin durch Lactarius-Tyrosinase in Gegenwart von p-Kresol: R., McC., *Biochem. J.* **19**, 252. Bei Behandlung von Alanin mit Brenzcatechin und Kartoffeloxydase bei p_H 6,4 entsteht ein roter Farbstoff (PLATT, WORMALL, *Biochem. J.* **21**, 27). Über vergiftende Wirkung von Alanin auf Malzamylase vgl. OLSSON, *H.* **117**, 114. Pankreasamylase wird durch Alanin bei 40° stabilisiert (SHERMAN, WALKER, *Am. Soc.* **45**, 1961). Alanin hemmt die Spaltung von Alanylglycin durch Peptidase aus Schweinedarm (v. EULER, KERTESZ, *B.* **61**, 1529), beschleunigt die Hydrolyse von Äthylbutyrat und Olivenöl durch Pankreaslipase (DAWSON, *Biochem. J.* **21**, 400), die Spaltung von Harnstoff durch Soja-Urease (ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* **45**, 2680) sowie die Hydrolyse von Stärke durch Amylasen, Takadiastase und Speichel (SH., WA., *Am. Soc.* **43**, 2463).

Nitrifikation von Alanin in Lehmboden: BATHAM, *Soil Sci.* **20**, 341, 346; *C.* **1926** I, 1476. Abbau von Alanin durch Mikrosiphoneen des Bodens: GUITTONNEAU, *C. r.* **179**, 513. Alanin wird durch die strikten Aerobier Bac. alkaligenes, Bac. subtilis, Bac. phlei und Bac. megatherium, die fakultativen Anaerobier Bac. pyocyaneus, Bac. prodigiosus, Bac. proteus und Bac. fluorescens sowie die strikten Anaerobier Bac. sporogenes, Bac. histolyticus und Bac. tertius vollständig desaminiert; die bakterielle Desaminierung unterbleibt in Gegenwart von Hemmungssubstanzen wie Propylalkohol, Natriumnitrit und Toluol (COOK, WOOLF, *Biochem. J.* **22**, 480). Bac. coli, Bac. proteus sowie Bac. prodigiosus wachsen aerob auf Alanin (QUASTEL, STEPHENSON, *Biochem. J.* **19**, 661). Alanin eignet sich als Nährstoff für Bac. coli (QU., *Biochem. J.* **19**, 643), für Typhus-Bacillen (DOSKOČIL, *Bio. Z.* **189**, 315) und für Bac. pyocyaneus (GORIS, LIOT, *C. r.* **174**, 577). Einfluß von Alanin auf die Atmung von Bac. coli in Gegenwart und Abwesenheit von Glucose: NICOLAI, *Bio. Z.* **179**, 101. Reduktion von Methylenblau durch Alanin in Gegenwart von Bac. coli unter verschiedenen Bedingungen: QU., *Biochem. J.* **20**, 171; QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **21**, 152, 153; in Gegenwart ruhender Bac. coli: QU., WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 646; in Gegenwart ruhender Bac. prodigiosus oder Bac. faecalis alkaligenes: QU., WOO., *Biochem. J.* **19**, 653. Verwertung von Alanin durch Streptothrix und Sarcina aurantiaca: READER, *Biochem. J.* **21**, 905; durch Sterigmatocystis nigra: TERROINE, Mitarb., *C. r.* **178**, 1490; *Bl. Soc. Chim. biol.* **7** [1925], 364, 373; durch Phycomyces nitens: TITS, *Bl. Acad. Belg.* [5] **12**, 550, 552; *C.* **1927** I, 1326. dl-Alanin gibt bei der Einw. von Oidium lactis l(+)-Milchsäure (OTANI, ICHIHARA, *Ber. Physiol.* **37**, 279; *C.* **1927** I, 1605). Nach anfänglicher Hemmung wird die Hefegärung durch Zusatz von Alanin gesteigert (ZELLER, *Bio. Z.* **176**, 135), wobei sich der Stickstoffgehalt der Hefe erhöht (v. EULER, FINK, *H.* **157**, 238, 255). Verhalten von Alanin gegen Hefe in Gegenwart von Sauerstoff: LIEBEN, *Bio. Z.*

132, 182. Einfluß von Alanin auf die Vergärung von Glucose und Fructose mit frischer Oberhefe: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **174**, 477. — Zusatz von Alanin steigert die Atmung von Algen (GENEVOIS, *Bio. Z.* **186**, 466) und von Weizenkeimlingen (KLEIN, PIRSCHLE, *Bio. Z.* **176**, 25, 29). Alanin steigert die Atmung der Erythrocyten (ELLINGER, *H.* **119**, 24).

Stärke des süßen Geschmacks von dl-Alanin in bezug auf Rohrzucker: HEIDUSCHKA, KOMM, *Z. ang. Ch.* **38**, 293. — Speicherung in der Froschniere bei der Durchströmung mit Alanin enthaltender Ringer-Lösung: WANKELL, *Pflügers Arch. Physiol.* **208**, 607; *C.* **1925** II, 1371. Geschwindigkeit der Resorption von Alanin und seinem Natriumsalz nach Verfütterung an weiße Ratten: WILSON, LEWIS, *J. biol. Chem.* **84**, 518, 520. Alanin findet sich nach Einführung per os oder durch eine Darmfistel bei Hunden teilweise in der Lymphe (ABDERHALDEN, LONDON, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 736; *C.* **1926** II, 2454). Über die Abspaltung von Ammoniak aus Alanin im Organismus des Frosches vgl. PRZYLECKI, *Ber. Physiol.* **34**, 510; *C.* **1926** II, 455; in der überlebenden Leber vgl. BORNSTEIN, ROESE, *Bio. Z.* **212**, 129; im Organismus des Hundes vgl. Bo., *Bio. Z.* **212**, 139; **214**, 377. Verwertung von Alanin durch den menschlichen Organismus: BLUM, *Beitr. Physiol.* **1**, 431; *C.* **1920** III, 392; im Organismus des Hundes nach intravenöser und peroraler Eingabe: KRZYWANEK, *Bio. Z.* **134**, 521. Über die Wirkung von Alanin auf den Energiehaushalt im Organismus (spezifisch-dynamische Wirkung) s. bei l(+)-Alanin (S. 810). Einfluß von Alanin auf die Acetylierung von 4-Amino-benzoesäure im Organismus: HARROW, POWER, SHERWIN, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **24**, 423; *C.* **1927** II, 2207. Alanin erhöht die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (GIBSON, DOISY, *J. biol. Chem.* **55**, 607). Über die Umwandlung von Alanin in Glucose im Organismus vgl. PARNAS, WAGNER, *Bio. Z.* **127**, 62; AUBEL, WURMSER, *C. r.* **177**, 836; vgl. a. POLLAK, *Bio. Z.* **127**, 124; SCHÄTTI, *Bio. Z.* **143**, 215. Nach Verfütterung von Alanin an Ratten nimmt der Glykogen-Gehalt der Leber und des gesamten Gewebes zu (WILSON, LEWIS, *J. biol. Chem.* **85**, 564). Alanin wirkt gefäßerweiternd (BROUHA, *C. r. Soc. Biol.* **90**, 634; *C.* **1924** II, 207).

Analytisches.

Zur Farbreaktion von Alanin mit Ninhydrin (E I 492) vgl. RIFFART, *Bio. Z.* **131**, 85; ZELINSKI, SSÅDIKOW, *Bio. Z.* **141**, 106. Eine siedende sodaalkalische Lösung von Alanin gibt beim Eintragen von 4-Nitro-benzoylchlorid vorübergehend eine dunkelweinrote bis blauviolette Färbung, die bei raschem Abkühlen etwas länger bestehen bleibt; die Reaktion ist nicht spezifisch und wird durch $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ oder Natriumsulfid verhindert (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 360; WERNER, *Mikroch.* **1**, 40, 44; *C.* **1924** I, 1982. Zum Nachweis durch Überführung in Benzoylalanin (H 389) vgl. ACKLIN, *Bio. Z.* **164**, 326.

Alanin kann durch alkalimetrische Titration in 97%igem Alkohol in Gegenwart von Phenolphthalein bestimmt werden (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2988; vgl. a. R. WILLSTÄTTER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7 [Berlin-Wien 1923], S. 289; KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Teil [Berlin 1928], S. 156. Läßt sich auch in 75—80%igem Alkohol mit Natronlauge und Thymolphthalein scharf titrieren (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 506, 513; *C.* **1924** I, 1421). Alkalimetrische Mikrotitration: GRASSMANN, HEYDE, *H.* **183**, 36. Die Bestimmung von Alanin kann auch erfolgen durch konduktometrische Titration mit Natronlauge (WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 287), durch Titration mit alkoh. Salzsäure in wäßr. Aceton bei Gegenwart von Naphthylrot (LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49) und durch Messung des bei der Reaktion mit Formaldehyd und Kaliumdicarbonat freiwerdenden Kohlendioxyds (ASCHMARIN, *Arch. biol. Nauk* **23**, 350; *C.* **1926** I, 3418). Zur Bestimmung von Alanin in Proteinhydrolysaten nach VAN SLYKE vgl. GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665; sowie D. D. VAN SLYKE in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7, S. 263. Zur Bestimmung von Alanin durch Formoltitration nach SÖRENSEN vgl. FERNÁNDEZ, GARMÉNDIA, *An. Soc. españ.* **22**, 107; *C.* **1924** I, 2896; H. JESSEN-HANSEN in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7, S. 245. — Die Bildung von Diäthyl-[α-benzamino-äthyl]-carbinol bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Alaninäthylesterhydrochlorid in Äther und nachfolgenden Umsetzung des entstandenen Diäthyl-[α-amino-äthyl]-carbinols mit Benzoylchlorid (THOMAS, BETTZIECHE, *H.* **140**, 252) kann vielleicht zur Bestimmung endständiger Alaningruppen in Peptiden Verwendung finden (BE., *H.* **161**, 188).

Salze des dl-Alanins.

Hydrobromid $C_3H_7O_2N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 135° (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* **456**, 24). — $C_3H_7O_2N + LiBr + H_2O$. Nadeln (PFEIFFER, *H.* **133**, 45). — $C_3H_7O_2N + LiI + aq$. Nadeln (PF.). — Natriumsalz. *B.* Aus dl-Alanin und Natriumäthylat in Alkohol (WEIZMANN, HASKELBERG, *Bl.* [4] **51** [1932], 66). — Kupfer(II)-salz $Cu(C_3H_6O_2N)_2$. Absorptionsspektrum von wäßr. Lösungen: LEY, *Z. anorg. Ch.* **164**, 394. Elektromotorische Kraft einer Kette mit Kupferalanin: L., *Z. anorg. Ch.* **164**, 405. — Über

eine krystallinische komplexe Silberverbindung vgl. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D.R.P. 339036; *C.* **1921** IV, 654; *Frdl.* **13**, 1001. — Nickel(II)-salz $Ni(C_3H_6O_2N)_2 + 4H_2O$. Absorptionsspektrum von wäßr. Lösungen: L., *Z. anorg. Ch.* **164**, 397. — Salz mit Dinatriumphosphat. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 420910; *C.* **1926** I, 2384; *Frdl.* **15**, 1674). — Salz mit Pyrophosphorsäuremonoäthylester. *B.* Beim Kochen von Alanin mit überschüssigem Äthylmetaphosphat in Chloroform (PLIMMER, BURCH, *Soc.* **1929**, 298). Sirup. Wurde nicht rein erhalten. Gibt mit Benzoylchlorid in Sodalösung Benzoesäure und Benzoylalanin.

dl-Alaninmethylester $C_4H_9O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (H 389). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Methylmalonsäure-monoazid mit methylalkoholischer Salzsäure (CURTIUS, SIEBER, *B.* **54**, 1436). — Zur *Darstellung* des Hydrochlorids aus dl-Alanin, Methanol und Chlorwasserstoff vgl. BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 409. — Das Hydrochlorid liefert bei 24-stdg. Einw. von Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur Acrylsäuremethylester, α-Chlor-propionsäure-methylester, Milchsäuremethylester, Milchsäure und andere Produkte (BA., SK.). — Hydrochlorid $C_4H_9O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 158—158,5° (korr.) (BA., SK.), 157° (CU., SIE.).

dl-Alaninäthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 390; E I 493). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Methylmalonsäure-monoazid mit alkoh. Salzsäure (CURTIUS, SIEBER, *B.* **54**, 1436). — Zur *Darstellung* aus Alanin durch Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff vgl. McKENZIE, WILLS, *Soc.* **127**, 287. — Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton entstehen Brenztraubensäureäthylester, Essigsäure und Ammoniak (GOLDSCHMIDT, BEUSCHEL, *A.* **447**, 199, 204). Das Hydrochlorid gibt beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung N.N-Dichlor-dl-alanin-äthylester (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 391). Bei 48-stdg. Einw. von Natriumnitrit in Wasser auf das Hydrochlorid entstehen Acrylsäureäthylester, α-Chlor-propionsäure-äthylester, Milchsäureäthylester, α-Diazo-propionsäureäthylester und andere Produkte (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 404, 412). Alaninäthylester liefert bei Einw. auf eine wäßr. Lösung von Formaldehyd-natriumdisulfit unter Kühlung und folgendem Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumcyanid α-[Cyanmethyl-amino]-propionsäure-äthylester (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1504). Beim Erhitzen mit 3-Oxymethylen-d-campher entsteht [d-Campheryliden-(3)-methyl]-d-alaninäthylester $C_8H_{14}\langle{}^{C:CH\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{CO}$ (Syst. Nr. 668) (KIPPING, POPE, *Soc.* **1926**, 496). Die äther. Lösung gibt mit einer Lösung von Phosgen in Toluol die racemische und die Mesoform des Carbonyldialanin-diäthylesters (GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* **10**, 812; GR., WOLF, *Helv.* **11**, 176). Liefert mit Phenylsenföl in Äther α-[ω-Phenyl-thioureido]-propionsäureäthylester (E I **12**, 247); mit Phenylsenföl ohne Lösungsmittel entsteht dagegen 5-Methyl-3-phenyl-2-thio-hydantoin (E I **24**, 306) (JOHNSON, TICKNOR, *Am. Soc.* **40** [1918], 645). — Wird durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 6,3—6,4 in geringem Umfang verseift (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 667). Läßt sich durch Pankreatin nicht asymmetrisch verseifen (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 453; *C.* **1928** II, 574). — Hydrochlorid $C_5H_{11}O_2N + HCl$. F: 70—75° (korr.; geschlossenes Rohr) (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 412).

dl-Alaninbutylester $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Alanin in Butylalkohol (MORGAN, *Soc.* **1926**, 82). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{18}: 81,5—82°. D^{19}: 0,9342. Löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Chloroform. — Hydrochlorid $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Essigester). F: 58—61°. Schwer löslich in Ligroin und Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. — Pikrat $C_7H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 124°.

dl-Alaninisobutylester $C_7H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Alanin in Isobutylalkohol (MORGAN, *Soc.* **1926**, 82). — Öl. Kp_{19}: 77—78°. D^{18}: 0,9330. Löslich in Wasser, Alkohol, Ligroin und Chloroform. — Hydrochlorid $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Tafeln. Zerfließt an der Luft. F: 60—63° (im geschlossenen Rohr). — Pikrat $C_7H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 132—133°.

Inakt. Glycerin-α-[α-amino-propionat], α-dl-Alanyl-glycerin $C_6H_{13}O_4N = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. WEIZMANN, HASKELBERG, *Bl.* [4] **51** [1932], 66. — *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des dl-Alanins mit Glycerin-α-chlorhydrin auf dem Wasserbad (W., H., *C. r.* **189**, 105; *Bl.* [4] **51**, 68). — Krystalle (aus Methanol + Alkohol). F: 219°. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, sehr schwer in Alkohol und Pyridin, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Reagiert stark alkalisch.

Inakt. Glycerin-α-[α-amino-propionat]-β.α'-dipalmitat, α.β-Dipalmitoyl-α'-dl-alanyl-glycerin $C_{38}H_{73}O_6N$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$. Zur Konstitution vgl. WEIZMANN, HASKELBERG, *Bl.* [4] **51** [1932], 66. — *B.* Beim Erhitzen von Glycerin-α-jodhydrin-dipalmitat mit dem Natriumsalz des dl-Alanins auf 150 bis 160° (W., H., *C. r.* **189**, 105; *Bl.* [4] **51**, 69). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216°. Löst sich in warmem Wasser milchig, fällt beim Abkühlen gelartig aus. Löslich in warmem Methanol und warmem Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Inakt. Glycerin-α-[α-amino-propionat]-β.α'-distearat, α.β-Distearoyl-α'-dl-alanyl-glycerin $C_{42}H_{81}O_6N$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$. Zur Konstitution vgl. WEIZMANN, HASKELBERG, *Bl.* [4] **51** [1932], 66. — *B.* Beim Erhitzen von Glycerin-α-jodhydrin-distearat mit dem Natriumsalz des dl-Alanins auf 150—160° (W., H., *C. r.* **189**, 105; *Bl.* [4] **51**, 69). — Krystalle. F: 233° (W., H., *C. r.* **189**, 105), 223° (W., H., *Bl.* [4] **51**, 70). Fällt aus Wasser beim Abkühlen in Form eines Gels aus; leicht löslich in warmem Methanol und warmem Alkohol, schwer in den anderen Lösungsmitteln (W., H., *Bl.* [4] **51**, 70).

dl-Alanin-isoamylamid, dl-Alanyl-isoamylamin (Alanyldecarboxyleucin) $C_8H_{18}ON_2$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [dl-α-Brom-propionyl]-isoamylamin und Ammoniak, neben anderen Produkten (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 353). — Öl. Kp_{11}: 144—145°; leicht löslich in Wasser (v. B., M.). — Wird von Erepsin gespalten (WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHÄFFNER, *B.* **60**, 361). — Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch (v. B., M.).

dl-Alanin-[β-oxy-äthylamid], N-dl-Alanyl-β-oxy-äthylamin, N-dl-Alanyl-colamin $C_5H_{12}O_2N_2$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Hydrobromid entsteht in geringer Menge bei tagelanger Einw. von 25%igem Ammoniak auf [dl-α-Brom-propionyl]-colamin bei 20° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **10**, 162; *C.* **1929** I, 2314). — Krystalle. F: 78—79° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther. — Wird durch Erepsin, jedoch nicht durch Trypsin gespalten. — Pikrat $C_5H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 105—108° (korr.).

dl-Alanyl-glycin $C_5H_{10}O_3N_2$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 390; E I 493). *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonyl-dl-alanyl-glycin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 50—55° (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 223). Trennung von den Dioxopiperazinen in den Hydrolysenprodukten der Proteine durch Einleiten von Kohlendioxyd in die barytalkalische Lösung und Fällen der Aminosäure durch Alkohol oder Aceton als Carbamat: BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **41**, 106. — Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **151**, 123. Einfluß auf die Thixotropie von Eisen(III)-oxyd-Sol: FREUNDLICH, RAWITZER, *Koll. Beih.* **25**, 239; *C.* **1928** I, 888. Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (potentiometrisch bestimmt) k_s: $0,66 \times 10^{-8}$; k_b: $1,3 \times 10^{-11}$ (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 464, 470; *C.* **1924** I, 435; vgl. a. EULER, *H.* **51** [1907], 219). Wahre Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (Umrechnung früherer Werte) K_S (= k_W/k_b): $10^{-3,20}$; K_B (= k_W/k_s): $10^{-6,16}$ (BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152). Potentiometrische Titration mit Salzsäure bzw. Natronlauge: ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 294; *C.* **1921** I, 614; HA., *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 453; *C.* **1924** I, 435. Isoelektrischer Punkt: p_H 5,2 (potentiometrisch bestimmt), 5,15 (mit Indikatoren bestimmt) (E., N., F., *J. gen. Physiol.* **3**, 299; *C.* **1921** I, 614).

Oxydation mit wäßr. Zinkpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad: ABDERHALDEN, KLARMANN, KOMM, *H.* **140**, 95; A., KOMM, *H.* **143**, 130. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Amino-propylalkohol und Propionsäure (A., SCHWAB, *H.* **143**, 292). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150—160° entsteht 3.6-Dioxo-2-methyl-piperazin (A., KOMM, *H.* **139**, 156). Zur Einw. von Bromlauge vgl. GOLDSCHMIDT, STEIGERWALD, *B.* **58**, 1349 Anm. 13. Ist gegen Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) beim Erwärmen im Rohr auf 50° beständig (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 207). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 25°: LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **82**, 168. Liefert bei der Umsetzung mit Chlorameisensäure-methylester in alkal. Lösung Carbomethoxy-dl-alanyl-glycin (WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 69). — Geschwindigkeit der Spaltung durch verschiedene Dipeptidasen: LINDERSTRØM-LANG, SATO, *H.* **184**, 86; AMBROS, HARTENECK, *H.* **184**, 102; durch Hefe-Dipeptidase: GRASSMANN, *H.* **167**, 210; durch Grünmalz-Extrakt: v. EULER, S. MYRBÄCK, K. MYRBÄCK, *B.* **62**, 2198; durch die Darmschleimhaut von Ratten bei 37,5°: KREBS, DONEGAN, *Bio. Z.* **210**, 21; durch Glycerinextrakt aus Schweinedarm, auch in Gegenwart von Glycin und Alanin: v. EULER, KERTESZ, *B.* **61**, 1528; durch Darm-Erepsin bei 32°: LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 260; bei 37°: LE., BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 229; durch Pankreas-Erepsin und Darm-Erepsin: WALDSCHMIDT-LEITZ, HARTENECK, *H.* **147**, 298, 308; **149**, 216; WALD.-L., SCHÄFFNER, *H.* **151**, 54; WALD.-L., WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* **166**, 261; vgl. a. WALD.-L., *B.* **59**, 3002. Wird durch Trypsin und Trypsin-Kinase nicht gespalten

(WALD.-L., *B.* **59**, 3002). Einfluß auf die Atmung von Bac. coli: NICOLAI, *Bio. Z.* **179**, 101. Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, FRANKE, *Fermentf.* **10**, 42; *C.* **1929** I, 102. — $C_5H_{10}O_3N_2 + LiBr + 2H_2O$. Krystalle (PFEIFFER, *H.* **133**, 57).

dl-Alanyl-glycylglycin, dl-Alanyl-diglycin $C_7H_{13}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 390; E I 493). Scheinbare Dissoziationskonstanten bei 20° k_s: $7{,}1\times10^{-9}$; k_b: $1{,}4\times10^{-11}$ (potentiometrisch bestimmt) (TILLMANS, HIRSCH, STRACHE, *Bio. Z.* **199**, 408, 411). — Wird durch Hefemacerationssaft in [d-Alanyl]-glycylglycin, l(+)-Alanin und Glycin gespalten (ABDERHALDEN, SINGER, *Fermentf.* **8**, 189, 192; *C.* **1925** II, 1448). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 25°: LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 261; bei 30°: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHLATTER, *B.* **60**, 1909. Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 5,5—7,9: GR., *H.* **167**, 212, 216.

Methylester $C_8H_{15}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von dl-Alanyl-glycylglycin mit methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **164**, 275). — Das Hydrochlorid gibt beim Stehenlassen mit methylalkoholischem Ammoniak dl-Alanyl-[glycyl-glycinanhydrid] bzw. Glycyl-[glycyl-dl-alanin-anhydrid] (Syst. Nr. 3587).

dl-Alanyl-diglycylglycin, dl-Alanyl-triglycin $C_9H_{16}O_5N_4 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 390; E I 494). Verfärbt sich gegen 220°, zersetzt sich bei ca. 245° vollständig (ABDERHALDEN, *Fermentf.* **8**, 241; *C.* **1925** II, 1449). So gut wie unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Methanol(A.). — Wird durch Hefemacerationssaft in [d-Alanyl]-diglycylglycin, l(+)-Alanin und Glycin gespalten (A.). Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 664. — Bestimmung durch Mikrotitration mit Alkali in verd. Alkohol bei Gegenwart von Thymolphthalein: GR., HEYDE, *H.* **183**, 36.

Inakt. α-Amino-propionitril, dl-Alaninnitril $C_3H_6N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ (H 391; E I 494). Liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Ammoniak bei 0° α.α'-Imino-dipropionitril und geringe Mengen eines unbeständigen, nicht destillierbaren Öls (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1426).

Inakt. α-Amino-propionsäure-methylamidin, dl-Alanin-methylamidin $C_4H_{11}N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von 5-Nitro-1.4-dimethyl-imidazol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure bei 10°, neben anderen Produkten (PYMAN, *Soc.* **121**, 2623). — Hydrochlorid $C_4H_{11}N_3 + 2HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 242° (korr.) nach vorhergehendem Sintern. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus stark sauer. — Pikrat $C_4H_{11}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 200° (Zers.; korr.).

Inakt. α-Methylamino-propionsäure, Methyl-dl-alanin $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 391; E I 494). *B.* Durch Einw. von Natrium auf eine alkoh. Suspension des Natriumsalzes des Methylen-dl-alanins in der Siedehitze (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1505). Bei der Reduktion von 4-Nitro-1.5-dimethyl-imidazol mit Zinn(II)-chlorid und konz. Salzsäure, neben anderen Produkten (PYMAN, *Soc.* **121**. 2624). — Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol). Sintert und sublimiert von ca. 295° ab und schäumt bei 307° (korr.) auf (P.); F: 315—317° (Zers.) (COCKER, *Soc.* **1937**, 1694); schmilzt wasserfrei bei 265° (LEY, TEMME, *B.* **59**, 2718). — Gibt erst bei längerem Kochen mit Ninhydrin in wäßr. Lösung eine violette Färbung (SSADIKOW, ZELINSKI, *Bio. Z.* **141**, 106). — Kupfer(II)-salz $Cu(C_4H_8O_2N)_2$. Hellblaue Schuppen (L., T., *B.* **59**, 2717). Enthält kein Krystallwasser (SCH., N., *B.* **59**, 1505), während GANSSER (*H.* **61** [1909], 31) $2H_2O$ angab. Bedeutend schwerer löslich in Wasser als die Salze der aktiven Formen (L., T.).

Äthylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 391; E I 494). Gibt mit Ninhydrin in wäßr. Lösung einen carminroten, in Amylalkohol unlöslichen Niederschlag (SSADIKOW, ZELINSKY, *Bio. Z.* **141**, 107).

Inakt. α-Methylamino-propionsäure-isoamylamid, [Methyl-dl-alanyl]-isoamylamin $C_9H_{20}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-isoamylamin und Methylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 353). — Öl. Kp_{14}: 145°. Leicht löslich in Wasser. — Die Salze krystallisieren schlecht.

Methyl-dl-alanyl-glycin $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehenlassen von [α-Brom-propionyl]-glycin mit wäßr. Methylamin-Lösung (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 258). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 237° (Zers.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 32°: L., S., PF.

Methyl-dl-alanyl-glycylglycin $C_8H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von [α-Brom-propionyl]-glycylglycin mit wäßr. Methylamin-

Lösung (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 259). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 252—253° (Zers.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 25°: L., S., PF.

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-äthylester, Dimethyl-dl-alanin-äthylester $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 494). *B.* Beim Aufbewahren von α-Brom-propionsäure mit 33%iger wäßriger Dimethylamin-Lösung und Verestern des Reaktionsprodukts mit Alkohol und Chlorwasserstoff (KARRER, *Helv.* **5**, 476). — Kp_{740}: 154°.

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-[α-carboxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des α-Homobetains $C_6H_{15}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 392; E I 494). Wird von Katzen nach Verfütterung in Form des Chlorids teilweise unverändert wieder ausgeschieden (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **72**, 179; *C.* **1921** I, 543). — $C_6H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Zersetzt sich bei 230°. 100 cm^3 der bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 2,215 g.

Inakt. α-Dimethylamino-propionsäure-äthylester-hydroxymethylat, Trimethyl-[α-carbäthoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 392). *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von α-Brom-propionsäure-äthylester mit Trimethylamin in Toluol auf 50° (RENSHAW, HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2701). — Physiologische Wirkung des Bromids: HUNT, RE., *J. Pharmacol. exp. Ther.* **29**, 20, 25; *C.* **1927** I, 1857. — Bromid $C_8H_{18}O_2N\cdot Br$. F: 146,5° (korr.) (RE., Ho.).

Inakt. α-Äthylamino-propionsäure, Äthyl-dl-alanin $C_5H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 392; E I 494). *B.* Zur Bildung aus Äthylamin und α-Brom-propionsäure vgl. SKITA, WULFF, *A.* **453**, 200. Beim Behandeln von Brenztraubensäure mit Aldehyd-ammoniak, Äthylamin oder Äthyliden-äthylamin in Alkohol und folgende Hydrierung bei Gegenwart von kolloidaler Platin-Lösung (SK., W.). — F: 211—215°.

H 392, Z. 3 v. u. statt „dieselbe Verbindung" lies „das entsprechende Methyläthylhydantoin".

Methylester $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Äthyl-dl-alanin durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 200). — Kp_{11}: 44°.

Äthylester $C_7H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Äthyl-dl-alanin durch Behandeln mit alkoh. Salzsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 200). — Hydrochlorid $C_7H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 129°.

Inakt. α-Äthylamino-propionsäure-isoamylamid, [Äthyl-dl-alanyl]-isoamylamin $C_{10}H_{22}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-isoamylamin und Äthylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 353). — Öl. Kp_{13}: 149°. Löslich in Wasser.

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-äthylester, Diäthyl-dl-alanin-äthylester $C_9H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 494). *B.* Aus α-Brom-propionsäure-äthylester und überschüssigem Diäthylamin auf dem Wasserbad (FUSON, *Am. Soc.* **50**, 1448; v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1425). — Kp: 178—183°; Kp_{3-4}: 50—52° (F.); Kp_{13}: 69—71° (v. B., J., W.). D^{20}: 0,9077; n_D^{20}: 1,4228 (F.).

Inakt. α-Diäthylamino-propionitril, Diäthyl-dl-alanin-nitril, Diäthyl-[α-cyan-äthyl]-amin $C_7H_{14}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ (H 393). Kp_7: 47—49°; Kp_{17}: 67—68° (STEWART, COOK, *Am. Soc.* **50**, 1980). — Löslich in Wasser. Wahre Dissoziationskonstante als Säure in Alkohol $K_S (= k_W/k_b) = 3,4 \times 10^{-5}$. — Wird durch wäßr. Säuren rasch hydrolysiert.

Inakt. α-Diäthylamino-propionsäure-äthylester-hydroxymethylat, Methyl-diäthyl-[α-carbäthoxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_3N = CH_3(C_2H_5)_2N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{10}H_{22}O_2N\cdot I$. *B.* Aus α-Diäthylamino-propionsäure-äthylester und Methyljodid im Rohr bei 80° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1426). Sehr hygroskopische Nadeln. F: 69—70°; sehr leicht löslich in Alkohol (v. B., J., W.; vgl. a. FUSON, *Am. Soc.* **50**, 1448).

Inakt. α-Propylamino-propionsäure-isoamylamid, [Propyl-dl-alanyl]-isoamylamin $C_{11}H_{24}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-isoamylamin und Propylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 353). — Öl. Kp_{14}: 157°. Löslich in Wasser. — Physiologisches Verhalten: v. B., M., *B.* **60**, 348. — Hydrochlorid. F: 135°. Voluminös. Etwas hygroskopisch. — Pikrat. F: 86—87°.

Inakt. α-Butylamino-propionsäure-isoamylamid, [Butyl-dl-alanyl]-isoamylamin $C_{12}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-isoamylamin und Butylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 353). — Öl. Kp_{14}: 168°. Kaum löslich in Wasser. — Physiologisches Verhalten: v. B., M., *B.* **60**, 348. — Hydrochlorid. Sehr voluminös und sehr hygroskopisch.

Inakt. α-Isoamylamino-propionsäure-isoamylamid, [Isoamyl-dl-alanyl]-isoamylamin $C_{13}H_{28}ON_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-isoamylamin und Isoamylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 354). — Öl. Kp_{10}: 167—168°. — Physiologisches Verhalten: v. B., M., *B.* **60**, 348. — Hydrochlorid. F: 193°.

Inakt. α-Isohexylamino-propionsäure-isoamylamid, [Isohexyl-dl-alanyl]-isoamylamin $C_{14}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-isoamylamin und Isohexylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 354). — Öl. $Kp_{13,5}$: 182—183°. — Physiologisches Verhalten: v. B., M., *B.* **60**, 348. — Hydrochlorid. F: 183°.

Inakt. α-[Bis-(β-oxy-äthyl)-amino]-propionsäure, Bis-[β-oxy-äthyl]-dl-alanin $C_7H_{15}O_4N = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Äthylenoxyd und Alaninäthylester im Rohr auf 90°, destilliert das überschüssige Äthylenoxyd ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und dampft auf dem Wasserbad ein (KIPRIANOW, *Ukr. chemič. Ž.* **2**, 246; *C.* **1927** I, 2655). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert bei der trocknen Destillation 4-[β-Oxy-äthyl]-3-methyl-morpholon-(2). Gleichgewicht mit 4-[β-Oxy-äthyl]-3-methyl-morpholon-(2) in wäßr. Lösung: K. — Kupfer(II)-salz $Cu(C_7H_{14}O_4N)_2 + 5H_2O$. Lilafarbene Krystalle. — Pikrat $C_7H_{15}O_4N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. F: 80—85°.

Inakt. α-Methylenamino-propionsäure, Methylen-dl-alanin $C_4H_7O_2N = CH_2{:}N\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 394; E I 494). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei längerer Einw. von alkoh. Natronlauge auf α-[Cyanmethyl-amino]-propionsäure-äthylester in Alkohol (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1505). — Scheinbare Dissoziationskonstante in wäßr. Lösung: 5×10^{-7} (durch Formol-Titration von Alanin bestimmt) (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **97**, 367; *C.* **1925** II, 224). — Das Natriumsalz liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze Methyl-dl-alanin (SCH., N.). — Natriumsalz $NaC_4H_6O_2N$. Krystallinisches Pulver (SCH., N.). — Das Kupfersalz und das Bariumsalz sind ziemlich schwer löslich in Wasser (SCH., N.).

Inakt. α-Acetamino-propionsäure-äthylester, Acetyl-dl-alanin-äthylester $C_7H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 395). *B.* Aus Alaninäthylester und Acetanhydrid in Äther (FREUDENBERG, RHINO, *B.* **57**, 1554). Aus Alaninäthylesterhydrochlorid, Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KARRER, Mitarb., *Helv.* **8**, 208). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 39° (F., RH.), 38—39° (K., Mitarb.; CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 322). Kp_1: 96° (CH., P.); Kp_{12}: 135° (K., Mitarb.). — Liefert mit Phosphorpentachlorid in Chloroform auf dem Wasserbad 5-Äthoxy-2.4-dimethyl-oxazol (K., Mitarb.).

Inakt. Chloracetyl-[α-amino-propionsäure]-isoamylamid, [Chloracetyl-dl-alanyl]-isoamylamin $C_{10}H_{19}O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Alanin-isoamylamid und Chloracetylchlorid in Äther (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2774). — Asbestartige Fäden (aus Äther + Petroläther). F: 130°. Leicht löslich in Äther.

Inakt. [α-Brom-propionyl]-[α-amino-propionsäure], [α-Brom-propionyl]-alanin $C_6H_{10}O_3NBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-propionylbromid und Alanin in Natronlauge (BERGMANN, STERN, *A.* **448**, 30). — Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid, besser mit Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad 2-Äthyl-4-methylen-oxazolon-(5) bzw. 4-Methyl-2-äthyliden-oxazolon-(5).

Inakt. [α-Brom-propionyl]-alanyl-glycin $C_8H_{13}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanylglycin durch Einw. von α-Brom-propionylbromid und verd. Kalilauge (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 17). — F: 194°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Inakt. N.N'-Bis-[(α-brom-propionyl)-alanyl]-pentamethylendiamin $C_{17}H_{30}O_4N_4Br_2 = [CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Bis-[α-brom-propionyl]-pentamethylendiamin mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak und Versetzen des Reaktionsprodukts mit α-Brom-propionylbromid und Natronlauge (BERGELL, *H.* **123**, 288). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 169° und ist bei 180° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol.

Inakt. [α-Brom-isovaleryl]-alanyl-glycin $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanylglycin beim Behandeln mit α-Brom-isovalerylchlorid und Natronlauge (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 15). — Nadeln (aus Wasser). F: 167°.

Inakt. Harnstoff-N-essigsäure-N'-[α-propionsäure], Carbonyl-glycin-dl-alanin $C_6H_{10}O_5N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Carbomethoxyglycyl-

dl-alanin, Carbomethoxy-dl-alanyl-glycin oder Carbäthoxy-dl-alanylglycin durch Verseifen mit Natronlauge auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 69). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 182°.

Inakt. Harnstoff-N.N'-di-[α-propionsäure], Carbonyldialanin $C_7H_{12}O_5N_2$ = $CO[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. Racemische Form. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus der racemischen und der Mesoform des Carbonyldialanin-diäthylesters durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (GRÄNACHER, WOLF, *Helv.* **11**, 177). — Krystalle (aus Wasser). F: 192—193° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. — Läßt sich mit Strychnin in die optischen Antipoden (S. 814) spalten. — Kaliumsalz. Krystalle.

Inakt. α-Guanidino-propionsäure, Guanyl-dl-alanin, Alakreatin $C_4H_9O_2N_3$ = $H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 396; E I 496). F: 228° (POLLER, *B.* **59**, 1928). — Gibt mit einer alkal. Lösung von α-Naphthol und Natriumhypochlorit eine rote Färbung.

Inakt. Harnstoff-N-essigsäure-N'-[α-propionsäure]-dimethylester, Carbonyl-glycin-dl-alanin-dimethylester $C_8H_{14}O_5N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbonyl-glycin-dl-alanin in Methanol und Diazomethan in Äther (WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 70). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). Sintert bei 101°; F: 107°.

Inakt. Harnstoff-N.N'-di-[α-propionsäure]-diäthylester, Carbonyldialanin-diäthylester $C_{11}H_{20}O_5N_2$ = $CO[NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$.

a) Racemische Form. *B.* Neben der Mesoform beim Behandeln von dl-Alaninäthylester in Äther mit Phosgen in Toluol (GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* **10**, 812; G., WOLF, *Helv.* **11**, 176). Beim Verestern von racem. Carbonyldialanin (s. o.) in Alkohol mit Diazoäthan in Äther (G., W., *Helv.* **11**, 178). — Nadeln (aus Wasser). F: 153° (G., W., *Helv.* **11**, 173). Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (G., L.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, Äther (G., L.), Benzol und Toluol (G., W., *Helv.* **11**, 173). — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure und Äther 5-Methyl-hydantoin-[α-propionsäure]-(3) vom Schmelzpunkt 189° (G., L., *Helv.* **10**, 813; G., W., *Helv.* **11**, 173). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des racem. Carbonyldialanins (G., W., *Helv.* **11**, 177).

b) Mesoform. *B.* Neben der racemischen Form beim Behandeln von dl-Alaninäthylester in Äther mit Phosgen in Toluol (GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* **10**, 812; G., WOLF, *Helv.* **11**, 176). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 84—85° (G., W.). Leicht löslich in Benzol, Toluol und Äther, sehr schwer in Wasser (G., W.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure und Äther 5-Methyl-hydantoin-[α-propionsäure]-(3) vom Schmelzpunkt 160° (G., L.; G., W.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des racem. Carbonyldialanins (G., W., *Helv.* **11**, 178).

Carbomethoxy-dl-alanyl-glycin $C_7H_{12}O_5N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Alanylglycin mit Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 69). — Schwer krystallisierendes Öl. — Beim Verseifen mit Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht Carbonyl-glycin-dl-alanin neben einer sehr hygroskopischen Substanz unbekannter Natur.

Inakt. α-[Cyanmethyl-amino]-propionsäure-äthylester, Cyanmethyl-dl-alanin-dl-äthylester $C_7H_{12}O_2N_2$ = $NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Alaninäthylester auf eine gekühlte wäßrige Lösung von Formaldehyd-Natriumdisulfit und folgenden Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumcyanid (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1504). — Fast farbloses, aminartig riechendes Öl. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert bei längerer Einw. von alkoh. Natronlauge das Natriumsalz des Methylen-dl-alanins.

Inakt. α.α'-Imino-dipropionsäure, Diäthylamin-α.α'-dicarbonsäure $C_6H_{11}O_4N$ = $HN[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$ (vgl. H 398, 399; E I 497). Es ist unbekannt, welche der beiden diastereoisomeren Iminodipropionsäuren gemeint ist. — Gibt mit Ninhydrin einen blauen, in Isoamylalkohol löslichen Farbstoff (SSADIKOW, ZELINSKY, *Bio. Z.* **141**, 107).

α.α'-Imino-dipropionsäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N$ = $HN[CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (vgl. H 398, 399; E I 497). Es ist unbekannt, zu welcher der beiden diastereoisomeren Iminodipropionsäuren der hier aufgeführte Ester gehört. — Liefert beim Behandeln mit Formaldehyd-Natriumdisulfit und mit Kaliumcyanid in Wasser [Cyan-methyl]-bis-[α-carbäthoxy-äthyl]-amin (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1508). Gibt mit Ninhydrin einen roten, in Isoamylalkohol unlöslichen Farbstoff (SSADIKOW, ZELINSKY, *Bio. Z.* **141**, 107).

Inakt. [α-Cyan-äthylamino]-essigsäure-äthylester, dl-Alaninnitril-N-essigsäure-äthylester, [α-Cyan-äthyl]-glycin-äthylester $C_7H_{12}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Glycinäthylester auf eine gekühlte wäßrige Lösung von Acetaldehyd-Natriumdisulfit und folgenden Zusatz von Kaliumcyanid-Lösung (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1506). — Gelbliches, aminartig riechendes Öl. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol

und Äther. — Liefert bei Einw. einer Lösung von Natriumhydroxyd und Natriumäthylat in Alkohol das Natriumsalz des Äthylidenglycins.

Inakt. α.α'-Imino-dipropionsäure-diisoamylamid $C_{16}H_{33}O_2N_3$ = HN[CH(CH_3)·CO·NH·C_5H_{11}]$_2$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-isoamylamin und Ammoniak, neben anderen Produkten (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 353). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65° (unscharf). — Hydrochlorid $C_{16}H_{33}O_2N_3$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 217°.

Inakt. α.α'-Imino-dipropionitril, Bis-[α-cyan-äthyl]-amin, α.α'-Dicyan-diäthylamin $C_6H_9N_3$ = HN[CH(CH_3)·CN]$_2$ (vgl. H 398; E I 497). Es ist unbekannt, zu welcher der beiden diastereoisomeren Iminodipropionsäuren das hier aufgeführte Nitril gehört. — *B.* Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf α-Amino-propionitril in wäßr. Ammoniak bei 0° (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1426). — Krystalle (aus Äther). F: 67—68°.

Inakt. Carboxymethyl-bis-[α-carboxy-äthyl]-amin, Bis-[α-carboxy-äthyl]-glycin, Nitriloessigdipropionsäure $C_8H_{13}O_6N$ = HO_2C·CH_2·N[CH(CH_3)·CO_2H]$_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von Cyanmethyl-bis-[α-carbäthoxy-äthyl]-amin mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge; Reinigung über den Äthylester (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1509). — Krystalle (aus Wasser). F: 232° (korr.). — $Cu_3(C_8H_{10}O_6N)_2$.

Inakt. Cyanmethyl-bis-[α-carbäthoxy-äthyl]-amin, Bis-[α-carbäthoxy-äthyl]-glycin-nitril, α.α'-[Cyanmethyl-imino]-dipropionsäure-diäthylester $C_{12}H_{20}O_4N_2$ = NC·CH_2·N[CH(CH_3)·CO_2·C_2H_5]$_2$. *B.* Durch Einw. von α.α'-Imino-dipropionsäure-diäthylester auf eine wäßr. Lösung von Formaldehyd-Natriumdisulfit und folgenden Zusatz von Kaliumcyanid-Lösung (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1508). — Gelbliches, aminartig riechendes dickes Öl. — Hydrochlorid $C_{12}H_{20}O_4N_2$ + HCl. Krystalline Masse. F: 256—258°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure.

Inakt. Lactyl-[α-amino-propionsäure]-amid, Lactylalanin-amid $C_6H_{12}O_3N_2$ = CH_3·CH(OH)·CO·NH·CH(CH_3)·CO·NH_2. *B.* Aus Lactamid oder aus Lactid beim Erhitzen im Ammoniakstrom auf 160—165° (SCHMUCK, *Bio. Z.* **147**, 199). — Hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 52°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Hat bitteren Geschmack. — Spaltet sich beim Kochen mit 5%iger Salzsäure in Milchsäure und Alanin.

Inakt. α-[α-Oxo-propionylamino]-propionsäure, Pyruvyl-dl-alanin $C_6H_9O_4N$ = CH_3·CO·CO·NH·CH(CH_3)·CO_2H. *B.* Bei der Hydrolyse von 3.6-Dioxo-5-methyl-2-methylen-piperazin mit Salzsäure bei 70°, neben anderen Produkten (BERGMANN, MIEKELEY, KANN, *H.* **146**, 260). — Nadeln (aus Essigester). F: 143,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Essigester und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Bei der Spaltung mit siedender 2n-Salzsäure entstehen Brenztraubensäure und Alanin.

Äthylester $C_8H_{13}O_4N$ = CH_3·CO·CO·NH·CH(CH_3)·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus α-[α-Oxo-propionylamino]-propionsäure durch Einw. von alkoh. Salzsäure (BERGMANN, MIEKELEY, KANN, *H.* **146**, 261). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Kp_{12}: 140°.

Inakt. N.N'-Pentamethylen-bis-[α-amino-propionsäure], Pentamethylen-dialanin $C_{11}H_{22}O_4N_2$ = CH_2[CH_2·CH_2·NH·CH(CH_3)·CO_2H]$_2$ (E I 498). *B.* Durch Verseifung des Dimethylesters (SCHLESINGER, *B.* **58**, 1882). — $CuC_{11}H_{20}O_4N_2$. Rosarot. Wird beim Aufbewahren an der Luft blau. — $CuC_{11}H_{20}O_4N_2$ + 2H_2O. Veilchenblau. Verliert das Krystallwasser bei 95°.

Dimethylester $C_{13}H_{26}O_4N_2$ = CH_2[CH_2·CH_2·NH·CH(CH_3)·CO_2·CH_3]$_2$ (E I 498). Kp_{14}: 193° (SCHLESINGER, *B.* **58**, 1882). D_4^{20}: 1,0216. n_D^{20}: 1,4533. Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser. — Hydrochlorid $C_{13}H_{26}O_4N_2$ + 2HCl. Pulver. Zersetzt sich bei 173°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich beim Erwärmen gelb.

Inakt. N.N'-Heptamethylen-bis-[α-amino-propionsäure], Heptamethylen-dialanin $C_{13}H_{26}O_4N_2$ = CH_2[CH_2·CH_2·CH_2·NH·CH(CH_3)·CO_2H]$_2$. *B.* Aus dem durch Umsetzung von salzsaurem Heptamethylendiamin mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid entstehenden Dinitril durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, *B.* **58**, 1885). — Krystalle mit 1H_2O (aus Alkohol). Verfärbt sich oberhalb 270° und zersetzt sich ohne zu schmelzen. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CuC_{13}H_{24}O_4N_2$ + 4H_2O. Hellblaue Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Glycyl-dl-alanin $C_5H_{10}O_3N_2$ = H_2N·CH_2·CO·NH·CH(CH_3)·CO_2H (H 400; E I 498). Elektrolytische Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (potentiometrisch bestimmt): SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630. — Liefert beim Erhitzen mit Kresol im Rohr auf 165° 3.6-Dioxo-2-methyl-piperazin (HERZOG, KRAHN, *H.* **134**, 291). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 25°: LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **82**, 168; durch 1n-Salzsäure, 1n-Natronlauge und 1n-Sodalösung bei 37°: LÜDTKE, *H.* **141**, 102. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 25° und verschiedenem p_H: NORTHROP,

SIMMS, *J. gen. Physiol.* **12**, 319; *C.* **1929** II, 984; bei 32°: LE., SI., PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 260; bei 37°: LE., BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 228; durch Pankreas-Erepsin bei 30°: WALDSCHMIDT-LEITZ, HARTENECK, *H.* **149**, 216; vgl. a. W.-L., *B.* **59**, 3002. Wird durch Trypsin und Trypsin-Kinase nicht hydrolysiert (W., L.). Abbau im Organismus des Hundes: ABDERHALDEN, FRANKE, *Fermentf.* **10**, 42; *C.* **1929** I, 102. — Mikrotitration mit Alkali in verd. Alkohol bei Gegenwart von Thymolphthalein: GRASSMANN, HEYDE, *H.* **183**, 36. Die Bildung von niedrigerschmelzendem α.α-Diphenyl-aceton bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf das Hydrochlorid des Äthylesters und darauffolgendes Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure kann vielleicht zur Bestimmung endständigen Glycylalanins in Peptiden dienen (BETTZIECHE, *H.* **161**, 180, 182, 189).

Sarkosyl-dl-alanin $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von Chloracetyl-alanin mit wäßr. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 258). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171° bis 172° (Zers.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 32°: L., S., PF.

Carbomethoxy-glycyl-dl-alanin $C_7H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-dl-alanin und Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 71). — F: 169—170°. — Beim Verseifen mit Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht Carbonyl-glycin-dl-alanin neben einer sehr hygroskopischen Substanz unbekannter Natur.

Glycyl-dl-alanin-äthylester $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 6,4: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 668.

Äthylglycyl-dl-alanin-isoamylamid (Äthylglycyl-alanyl-decarboxyleucin) $C_{12}H_{25}O_2N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Chloracetyl-alanin-isoamylamid und Äthylamin in Methanol bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2774). — Zähflüssig. $Kp_{3,5}$: ca. 190°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch, das Pikrat ölig.

Propylglycyl-dl-alanin-isoamylamid (Propylglycyl-alanyl-decarboxyleucin) $C_{13}H_{27}O_2N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Chloracetyl-alanin-isoamylamid und Propylamin in Methanol bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2774). — Zähflüssig. $Kp_{3,5}$: 195—199°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch, das Pikrat ölig.

Inakt. Alanylalanin $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 400). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser: ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **160**, 258; vgl. a. A., ROSSNER, *H.* **176**, 156. Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 20° k_s: $4{,}6\times10^{-9}$; k_b: $1{,}4\times10^{-11}$ (potentiometrisch bestimmt) (TILLMANS, HIRSCH, STRACHE, *Bio. Z.* **199**, 411), bei 25° k_s: $6{,}6\times10^{-9}$, k_b: 1×10^{-11} (potentiometrisch bestimmt) (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 464, 470; *C.* **1924** I, 435; vgl. SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630). Potentiometrische Titration der wäßr. Lösung mit Salzsäure bzw. Natronlauge: ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 294; *C.* **1921** I, 614; HA., *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 463, 465; *C.* **1924** I, 435; T., HI., ST., *Bio. Z.* **199**, 405. Isoelektrischer Punkt: p_H 5,6 (potentiometrisch bestimmt) bzw. 6,15 (mit Indikatoren bestimmt) (E., N., F., *J. gen. Physiol.* **3**, 299; *C.* **1921** I, 614). — Gibt beim Erhitzen in Diphenylamin auf 220—230° 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-piperazin (ABDERHALDEN, GEBELEIN, *H.* **152**, 131). Einfluß von Kupferhydroxyd auf das Gleichgewicht Alanylalanin ⇌ Alaninanhydrid + H_2O bei 37°: A., HAAS, *H.* **155**, 205. Oxydation durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Chlorogensäure: OPARIN, *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 544; *C.* **1925** II, 728. Hydrolyse durch 1%ige Salzsäure bei 180°: ZELINSKY, GAWRILOW, *Bio. Z.* **182**, 20, 21. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 25°: LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **82**, 168. Einw. von Glucose und Fructose bei 18—20°: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **200**, 462. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 32°: LE., SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 260; bei 37°: LE., B., ST., *J. biol. Chem.* **81**, 229. Alanylalanin steigert die Hefegärung (ZELLER, *Bio. Z.* **176**, 136). — Trennung von den Dioxopiperazinen in den Hydrolysenprodukten der Proteine durch Einleiten von Kohlendioxyd in die barytalkalische Lösung und Fällen der Aminosäure durch Alkohol oder Aceton als Carbamat (BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **41**, 106).

Inakt. Methylalanyl-alanin $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von [α-Brom-propionyl]-alanin mit wäßr. Methylamin-Lösung (LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 259). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 235° (Zers.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 41°: L., S., PF.

Inakt. Chloracetyl-alanyl-alanin $C_8H_{13}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehenlassen von Alaninanhydrid mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Behandeln mit Chloracetylchlorid und Natronlauge (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 161). — Krystalle (aus Essigester). F: 153—154°.

Inakt. Glycyl-alanyl-alanin $C_8H_{15}O_4N_3$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Chloracetyl-alanyl-alanin mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 80° (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 162). — Etwas hygroskopische Blättchen (aus Alkohol). F: 204—205° (Zers.). Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Inakt. Dialanyl-glycin $C_8H_{15}O_4N_3$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-alanyl-glycin beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak in der Druckflasche (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 17). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 208°. — Liefert bei Einw. von Hypobromit-Lösung bei 0° Acetonitril und 2.5-Dioxo-4-methyl-Δ^3-imidazolin-essigsäure-(1). Geschwindigkeit der Reaktion mit Hypobromit: G., ST., *A.* **471**, 10.

Inakt. [α-Brom-propionyl]-dialanyl-glycin $C_{11}H_{18}O_5N_3Br$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Dialanyl-glycin beim Behandeln mit α-Brom-propionylbromid in verd. Kalilauge (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 18). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217°.

Inakt. Glycyl-alanyl-alanyl-glycin, Glycyl-dialanyl-glycin $C_{10}H_{18}O_5N_4$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Elektrolytische Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (potentiometrisch bestimmt): SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630.

Inakt. Trialanyl-glycin $C_{11}H_{20}O_5N_4$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-dialanyl-glycin beim Erhitzen mit konz. Ammoniak (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 18). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 254° (Zers.). — Liefert bei Einw. von Hypobromit bei 0° und folgendem Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure Brenztraubensäure. Geschwindigkeit der Reaktion mit Hypobromit: G., ST., *A.* **471**, 10.

Inakt. α-Dichloramino-propionsäure-äthylester, N.N-Dichlor-dl-alanin-äthylester $C_5H_9O_2NCl_2$ = $Cl_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Alaninäthylester-hydrochlorid (TRAUBE, GOCKEL, *B.* **56**, 391). — Unbeständiges gelbliches Öl.

Inakt. Glycyl-[β-chlor-α-amino-propionsäure]-methylester, N-Glycyl-β-chlor-dl-alanin-methylester $C_6H_{11}O_3N_2Cl$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 935.

β-Amino-propionsäure und ihre Derivate.

β-Amino-propionsäure, β-Alanin $C_3H_7O_2N$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 401; E I 499). *B.* Beim Erhitzen von β-Carbäthoxyamino-propionsäure-[carbäthoxyaminomethyl-amid] mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100°, neben anderen Produkten (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 307). In geringer Menge bei der Oxydation von ε-Amino-capronsäure, Piperidin oder 2-Methyl-piperidin mit Chromschwefelsäure (KARRER, WIDMER, *Helv.* **9**, 888). Beim Erhitzen von 2.6-Dioxo-1-carbäthoxyaminomethyl-hexahydropyrimidin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110° (C., H., *J. pr.* [2] **105**, 311). Bei der Hydrolyse von Anserin (N^{α}-[β-Alanyl]-1-methyl-l-histidin; Syst. Nr. 3776) mit Barytwasser bei 140° (LINNEWEH, KEIL, HOPPE-SEYLER, *H.* **183**, 16). — *Darst.* Man erwärmt Succinimid mit einer Lösung von Brom in Kalilauge auf 55—60° (CLARKE, BEHR, *Org. Synth.* **16** [1936], 1). — F: 197—198° (korr.; Zers.) (C., B.), 200° (ABDERHALDEN, REICH, *H.* **178**, 172), 206° (korr.) (TAYLOR, *Soc.* **1928**, 1898). Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen bei 18°: HEDESTRAND, *Ph. Ch.* **135**, 43. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen des freien β-Alanins, des Natriumsalzes und des Hydrochlorids bei 25°: BORK, *Ph. Ch.* **129**, 60. Scheinbare Dissoziationskonstanten von β-Alanin in wäßr. Lösung bei 25° (potentiometrisch bestimmt) k_s: $6{,}45 \times 10^{-11}$; k_b: $3{,}98 \times 10^{-11}$ (SCHMIDT, APPLEMAN, KIRK, *J. biol. Chem.* **81**, 725). Wahre Dissoziationskonstanten von β-Alanin in wäßr. Lösung bei 25° (durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt) $K_S (= k_W/k_b)$: $10^{-3,56}$; $K_B (= k_W/k_S)$: $10^{-3,88}$ (B., *Ph. Ch.* **129**, 61).

Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in 1n-Schwefelsäure an einer Platin-Anode Essigsäure, Formaldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 712). Wird bei längerem Kochen mit 25%iger Schwefelsäure nicht angegriffen (ABDERHALDEN, REICH, *H.* **178**, 172). β-Alanin spaltet leicht Stickstoff ab bei der Einw. von Natriumhypochlorit (ENGFELDT, *H.* **121**, 38 Anm.) oder von salpetriger Säure (BROUDE, *H.* **173**, 3, 6). Geschwindigkeit der Freisetzung von Stickstoff durch salpetrige Säure bei 23°: DUNN, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **53**, 404; bei 25°: TAYLOR, *Soc.* **1928**, 1901. Bei der Einw. von Nitrosylbromid in bromwasserstoffsaurer Lösung bei Zimmertemperatur entsteht β-Brom-propionsäure (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* **62**, 2119). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., 1. Bd., 2. Hälfte [Berlin-Leipzig 1930], S. 1274; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, 12. Bd. [Berlin 1930], S. 751. β-Alanin beschleunigt in geringem Maße die Spaltung von Harnstoff durch Urease (ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* **45**, 2681).

β-Amino-propionsäure-äthylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 402; E I 499). Gibt bei 6—7-tägigem Aufbewahren eine Verbindung $C_{31}H_{54}O_{11}N_{10}$ (s. u.) und andere Produkte (ABDERHALDEN, REICH, *H.* **178**, 170). Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit β-Jod-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat in Alkohol β.β'-Imino-dipropionsäure-diäthylester und Ammoniak-tri-[β-propionsäure]-triäthylester (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **3**, 814).

Verbindung $C_{31}H_{54}O_{11}N_{10}$. *B.* s. o. bei β-Amino-propionsäure-äthylester. — Amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 310° unter Braunfärbung (ABDERHALDEN, REICH, *H.* **178**, 170). Unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, löslich in Wasser und Eisessig. Reagiert basisch. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure lediglich β-Alanin. — Gibt bei der Biuret-Reaktion eine schwache Blaufärbung; die Ninhydrin-Reaktion ist bei längerem Kochen positiv.

β-Methylamino-propionsäure $C_4H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 403). *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von β-Brom-propionsäure mit Methylamin in Natriumdicarbonat-Lösung (MCELVAIN, *Am. Soc.* **46**, 1726).

β-Methylamino-propionsäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 403). Zur Darstellung aus β-Methylamino-propionsäure mit alkoh. Salzsäure vgl. MCELVAIN, *Am. Soc.* **46**, 1726. — Kp_4: 59—61°. D_{20}^{20}: 1,0082. n_D^{20}: 1,4443.

β-Methyläthylamino-propionsäure-äthylester $C_8H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten aus höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Methyläthylamin bei 100° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1426). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{13}: 75—80°.

β-Diäthylamino-propionsäure-äthylester $C_9H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 404). *B.* Neben anderen Produkten beim Neutralisieren von Malonsäuremonoäthylester mit Diäthylamin und folgendem Behandeln mit 30%iger Formaldehyd-Lösung unter Kühlung (MANNICH, RITSERT, *B.* **57**, 1116). Als Hauptprodukt bei der Einw. von 6 Mol Diäthylamin auf niedriger- oder höherschmelzenden α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1953; FUSON, *Am. Soc.* **50**, 1446, 1448). — *Darst.* Man erhitzt β-Brom-propionsäure-äthylester mit Diäthylamin auf dem Dampfbad (F., *Am. Soc.* **50**, 1448). — Kp_4: 63—65° (F.); Kp_{13}: 85—88° (v. B., L., Mü.). D^{20}: 0,9095; n_D^{20}: 1,4266 (F.). — Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck langsam in Acrylsäureäthylester und Diäthylamin (F., *Am. Soc.* **50**, 1448). — Hydrochlorid $C_9H_{19}O_2N + HCl$. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Essigester) (MA., RI., *B.* **57**, 1117).

β-Diäthylamino-propionsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_{10}H_{23}O_3N = CH_3\cdot N(C_2H_5)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{10}H_{22}O_2N\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von β-Diäthylamino-propionsäure-äthylester mit Methyljodid auf 100° (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1953; FUSON, *Am. Soc.* **50**, 1448). Sehr hygroskopische Krystalle (aus Essigester). F: 80—81° (F.), 79—80° (v. B., L., M.).

β-Methylpropylamino-propionsäure-äthylester $C_9H_{19}O_2N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten aus höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und Methylpropylamin bei 100° (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1427). — Kp_{13}: 83—85°. — Das sehr hygroskopische Hydrochlorid schmilzt bei 112—113°, das Pikrat bei 75—77°.

β-Dipropylamino-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{23}O_2N = (C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Dipropylamin mit β-Chlor-propionsäure-äthylester in Benzol (FUSON, BRADLEY, *Am. Soc.* **51**, 601) oder mit höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester, neben anderen Produkten (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1954; F., *Am. Soc.* **50**, 1446 Anm. 5; F., B., *Am. Soc.* **51**, 601). — Öl. Kp_{12}: 102—104° (v. B., L., M.); Kp_{20}: 112—114° (F., B.).

β-Dipropylamino-propionsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_{12}H_{27}O_3N = CH_3\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von β-Dipropylamino-propionsäure-äthylester mit Methyljodid auf 100° (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1954; FUSON, BRADLEY, *Am. Soc.* **51**, 601). — Jodid. F: 76°; leicht löslich in Alkohol und Wasser (v. B., L., M.).

β-Methylisopropylamino-propionsäure-äthylester $C_9H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methylisopropylamin mit höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester auf 100°, neben anderen Produkten (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1428). — Öl. Kp_{13}: 84—86°. — Pikrat. F: 85—86°.

β-Diisoamylamino-propionsäure-äthylester $C_{15}H_{31}O_2N = (C_5H_{11})_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erwärmen von höherschmelzendem α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester mit Diisoamylamin (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1955; FUSON, *Am. Soc.* **50**, 1446 Anm. 5). — Öl. Kp_{15}: 148—150° (v. B., L., M.). — Die Salze krystallisieren schlecht (v. B., L., M.).

β-[Methyl-(γ-oxy-propyl)-amino]-propionsäure-äthylester $C_9H_{19}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β-Methylamino-propionsäure-äthylester mit γ-Chlor-propylalkohol auf 140—150° (McElvain, *Am. Soc.* **46**, 1726). — Kp_2: 123—125°. D_{20}^{20}: 1,0190. n_D^{20}: 1,4450.

β-[Methyl-(β-carbäthoxy-äthyl)-amino]-butyraldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{29}O_4N = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von β-Chlor-propionsäure-äthylester mit β-Methylamino-butyraldehyd-diäthylacetal (Mannich, Horkheimer, *Ar.* **1926**, 174). — Flüssig. Kp_{13}: etwa 150°. Nicht mischbar mit Wasser. — Wird bei längerem Erhitzen im Rohr auf 200° in β-Methylamino-butyraldehyd-diäthylacetal und andere Produkte gespalten.

Chloracetyl-[β-amino-propionsäure], Chloracetyl-β-alanin $C_5H_8O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-propionsäure und Chloracetylchlorid in Natronlauge (Miyamichi, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 95; *C.* **1927** I, 1428; Abderhalden, Reich, *Fermentf.* **10**, 174; *C.* **1929** I, 2315). — Flüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, schwer in Chloroform (M.); löslich in Äther (A., R.).

β-Acetamino-propionsäure-äthylester, Acetyl-β-alanin-äthylester $C_7H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hellgelbes Öl. Kp_6: 142° (Miyamichi, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 115; *C.* **1928** II, 1887). — Verhalten beim Behandeln mit Phosphorpentasulfid: M.

[α-Brom-isocaproyl]-[β-amino-propionsäure], [α-Brom-isocaproyl]-β-alanin $C_9H_{16}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Alanin und α-Brom-isocaproylchlorid in Natronlauge + Sodalösung (Abderhalden, Reich, *Fermentf.* **10**, 175; *C.* **1929** I, 2315). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 69—72°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigester, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

β-Carbäthoxyamino-propionsäure-[carbäthoxyaminomethyl-amid] $C_{10}H_{19}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen der äther. Lösung von [β-Azidoformyl-propionyl]-glycin-azid mit Alkohol bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (Curtius, Hechtenberg, *J. pr.* [2] **105**, 305). — Prismen (aus wenig Alkohol). F: 150—152° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aceton, unlöslich in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° β-Alanin, Kohlendioxyd und Ammoniak. Veränderungen beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 100°: C., H.

Imino-essigsäure-β-propionsäure-diäthylester $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Jod-propionsäure-äthylester mit Glycin-äthylester-hydrochlorid und Natriumäthylat in Alkohol (Ruzicka, Seidel, *Helv.* **5**, 716, 719). — Flüssig. $Kp_{0,1}$: 100—105°. — Gibt beim Kochen mit Natrium in Xylol nicht näher beschriebenen Pyrrolidon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester; dieser gibt beim Kochen mit Salzsäure ein dünnflüssiges, piperidinähnlich riechendes Öl [wahrscheinlich Pyrrolidon-(3)], das sich rasch in eine glasige Masse verwandelt.

β.β'-Imino-dipropionsäure-diäthylester, Diäthylamin-β.β'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = HN(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Amino-propionsäure-äthylester-hydrochlorid mit β-Jod-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat in Alkohol, neben anderen Produkten (Ruzicka, Fornasir, *Helv.* **3**, 814). — Flüssig. $Kp_{0,3}$: 112—114°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natrium in Xylol neben anderen Produkten nicht näher beschriebenen Piperidon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester, der beim Erhitzen mit Salzsäure Piperidon-(4) (Syst. Nr. 3179) ergibt (R., F., *Helv.* **3**, 815; Kuettel, McElvain, *Am. Soc.* **53** [1931], 2693).

β.β'-Methylimino-dipropionsäure-diäthylester $C_{11}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-propionsäure-äthylester mit Methylamin in Benzol auf 120° (E. Merck, D.R.P. 491877; *C.* **1930** I, 3238; *Frdl.* **16**, 2908). In geringer Menge neben anderen Produkten beim Behandeln von β-Brom-propionsäure in Natriumdicarbonat-Lösung mit Methylamin in Wasser und nachfolgenden Verestern mit alkoh. Salzsäure (McElvain, *Am. Soc.* **46**, 1726). Beim Schütteln von β-Brom-propionsäure-äthylester mit Methylaminhydrochlorid und Silberoxyd in Alkohol (McE., *Am. Soc.* **46**, 1724). — Kp_4: 136—138°; D_{20}^{20}: 1,0190; n_D^{20}: 1,4411 (McE.). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Xylol 1-Methyl-piperidon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (McE.).

β.β'-Äthylimino-dipropionsäure-diäthylester $C_{12}H_{23}O_4N = C_2H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Chlor-propionsäure-äthylester mit Äthylamin in Benzol auf 120—130° (E. Merck, D.R.P. 491877; *C.* **1930** I, 3238; *Frdl.* **16**, 2908). Bei der Umsetzung von β-Brom-propionsäure-äthylester mit Äthylamin und Silberoxyd in Alkohol (McElvain, *Am. Soc.* **46**, 2181). — Kp_2: 126—128°; D_{20}^{20}: 1,0058; n_D^{20}: 1,4385 (McE).

β.β'-Propylimino-dipropionsäure-diäthylester $C_{13}H_{25}O_4N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Propylamin mit β-Brom-propionsäure-äthylester

und Silberoxyd in Alkohol (McElvain, *Am. Soc.* **48**, 2181). — Kp_2: 132—134°. D_{20}^{20}: 0,9951. n_D^{20}: 1,4393.

β.β'-Isopropylimino-dipropionsäure-diäthylester $C_{13}H_{25}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Isopropylamin mit β-Brom-propionsäure-äthylester und Silberoxyd in Alkohol (McElvain, *Am. Soc.* **48**, 2181). — Kp_2: 128—130° D_{20}^{20}: 0,9960. n_D^{20}: 1,4388.

β.β'-Butylimino-dipropionsäure-diäthylester $C_{14}H_{27}O_4N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Butylamin mit β-Brom-propionsäure-äthylester und Silberoxyd in Alkohol (McElvain, *Am. Soc.* **48**, 2181). — Kp_2: 154—156°. D_{20}^{20}: 0,9804. n_D^{20}: 1,4400.

β.β'-[sek.-Butylimino]-dipropionsäure-diäthylester $C_{14}H_{27}O_4N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von sek.-Butylamin mit β-Brom-propionsäure-äthylester und Silberoxyd in Alkohol (McElvain, *Am. Soc.* **48**, 2181). — Kp_2: 145—148°. D_{20}^{20}: 0,9861. n_D^{20}: 1,4415.

β.β'-Isobutylimino-dipropionsäure-diäthylester $C_{14}H_{27}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Isobutylamin mit β-Brom-propionsäure-äthylester und Silberoxyd in Alkohol (McElvain, *Am. Soc.* **48**, 2181). — Kp_2: 153—156°. D_{20}^{20}: 0,9766. n_D^{20}: 1,4384.

β.β'-n-Amylimino-dipropionsäure-diäthylester $C_{15}H_{29}O_4N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von n-Amylamin mit β-Brom-propionsäure-äthylester und Silberoxyd in Alkohol (McElvain, *Am. Soc.* **48**, 2181). — Kp_2: 164—168°. D_{20}^{20}: 0,9669. n_D^{20}: 1,4375.

β.β'-Isoamylimino-dipropionsäure-diäthylester $C_{15}H_{29}O_4N = C_5H_{11} \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Umsetzung von Isoamylamin mit β-Brom-propionsäure-äthylester und Silberoxyd in Alkohol (McElvain, *Am. Soc.* **48**, 2181). — Kp_2: 160—164°. D_{20}^{20}: 0,9689. n_D^{20}: 1,4370.

Triäthylamin-β.β'.β''-tricarbonsäure-triäthylester, Tris-[β-carbäthoxy-äthyl]-amin, Ammoniak-tri-[β-propionsäure]-triäthylester $C_{15}H_{27}O_6N = N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Kochen des Hydrochlorids des β-Amino-propionsäure-äthylesters mit β-Jod-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat in Alkohol, neben anderen Produkten (Ruzicka, Fornasir, *Helv.* **3**, 814). — Flüssig. $Kp_{0,2}$: 158—160°. Kaum löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Benzol Piperidon-(4)-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(1)-diäthylester, der beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in Piperidon-(4)-[β-propionsäure-(1)] (isoliert als Äthylester) übergeht (R., Seidel, *Helv.* **5**, 717).

β-Glycylamino-propionsäure, Glycyl-β-alanin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Chloracetamino-propionsäure durch Einw. von alkoh. Ammoniak bei 37—40° (Miyamichi, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 96; *C.* **1927** I, 1428; Abderhalden, Reich, *Fermentf.* **10**, 175; *C.* **1929** I, 2315). — Krystalle. Färbt sich bei ca. 200° braun, zersetzt sich gegen 230° (A., R.); F: 233° (Zers.) (M.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (A., R.; vgl. M.). Reagiert schwach sauer (M.; A., R.). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., R. — Wird durch Erepsin und Trypsin-Kinase nicht gespalten. — Gibt mit Ninhydrin eine blauviolette Färbung (A., R.).

Äthylester $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Sirup. Löslich in Chloroform, Äther und Alkohol, schwer löslich in Essigester (Miyamichi, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 96; *C.* **1927** I, 1428). — Gibt beim Erhitzen kein Anhydrid. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 106°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

α.β-Diamino-propionsäure und ihre Derivate.

α.β-Diamino-propionsäure $C_3H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration der opt.-akt. Formen vgl. Karrer, Schlosser, *Helv.* **6**, 413; K., *Helv.* **6**, 957; Schneider, *A.* **529** [1937], 2.

a) ***Rechtsdrehende α.β-Diamino-propionsäure, l(+)-α.β-Diamino-propionsäure*** $C_3H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 405). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von linksdrehender Imidazolidon-(2)-carbonsäure-(4) mit 20%iger Salzsäure (Karrer, Schlosser, *Helv.* **6**, 418). — Liefert mit Nitrosylchlorid in salzsaurer Lösung in der Kälte rechtsdrehende α.β-Dichlor-propionsäure; reagiert analog mit Nitrosylbromid in bromwasserstoffsaurer Lösung (Ka., Klarer, *Helv.* **7**, 930). — Hydrochlorid $C_3H_8O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: +25,0° (1 n-Salzsäure; p = 5) (Ka., Sch.).

Methylester $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus l(+)-α.β-Diamino-propionsäure und methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (Karrer, Escher, Widmer, *Helv.* **9**, 320). — Bei mehrtägigem Aufbewahren bei Zimmer-

temperatur entsteht rechtsdrehender Diaminopropionyl-diaminopropionsäure-methylester. — Hydrochlorid $C_4H_{10}O_2N_2 + 2HCl$. Krystalle. Erweicht von 170° an und zersetzt sich bei ca. 183°. $[\alpha]_D^{18}$: +18,5° (Wasser; p = 7).

Diaminopropionyl-diaminopropionsäure-methylester, „Diaminopropionsäure-dipeptid-methylester" $C_7H_{16}O_3N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Rechtsdrehende Form. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Wurde nicht rein erhalten. Amorphes Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: ca. +20° (Wasser) (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 320). — Pikrat $C_7H_{16}O_3N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Färbt sich bei 170—180° dunkel, schmilzt unter Zersetzung bei 200—210°.

b) ***Linksdrehende α.β-Diamino-propionsäure, d(—)-α.β-Diamino-propionsäure*** $C_3H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 406). *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von β-Chlor-[d-α-amino-propionsäure] (S. 814) mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur im ungetrennten Gemisch mit geringen Mengen des Racemats (KARRER, *Helv.* **6**, 958). — Hydrochlorid $C_3H_8O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 243—245° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$ des mit Racemat verunreinigten Präparats: —18,1° (Wasser). [BEHRLE]

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate der Propan-carbonsäure-(1)*** $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-propan-carbonsäure-(1), α-Amino-buttersäure $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-buttersäure, l(+)-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 408; E I 501). Zur Konfiguration vgl. CLOUGH, *Soc.* **113**, 544, 551; LEVENE, *Chem. Reviews* **2** [1926], 203; ABDERHALDEN, SAITO, *Fermentf.* **11**, 543; *C.* **1930** II, 2272; ABDERHALDEN, HAASE, *Fermentf.* **13**, 304; *C.* **1933** I, 3322; C. E. MEYER, ROSE, *J. biol. Chem.* **115** [1936], 721. — *V.* Als Eiweißbestandteil in der Sklera des Walfischauges (OIKAWA, *Japan. J. med. Sci.* [II] **1**, 64; *C.* **1926** I, 148). — Schmeckt süß. $[\alpha]_D$: +14,1° (20%ige Salzsäure); löslich in Wasser und Methanol, schwer löslich in Alkohol und Äther (OI.).

Glycyl-[l-α-amino-buttersäure] $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (E I 501). Wird durch Erepsin gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 187; *C.* **1929** I, 2316).

b) ***Linksdrehende α-Amino-buttersäure, d(—)-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 408; E I 502).

Glycyl-[d-α-amino-buttersäure] $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (E I 502). Zur Konfiguration vgl. ABDERHALDEN, HAASE, *Fermentf.* **13**, 304; *C.* **1933** I, 3322. — Wird durch Erepsin nicht gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 186; *C.* **1929** I, 2316).

c) ***Inakt. α-Amino-buttersäure, dl-α-Amino-buttersäure*** $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 408; E I 502). *B.* Bei der Reduktion von α-Oxo-buttersäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz in 22%igem wäßrigem oder 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 305). Durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von α-Äthyl-acetessigester und Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol zu konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Hydrolyse des nicht näher beschriebenen α-Acetamino-buttersäure-äthylesters (K. F. SCHMIDT, *B.* **57**, 706). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von α-[Carbomethoxy-amino]-buttersäure (S. 832) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 85—90° (CURTIUS, SIEBER, *B.* **55**, 1558). Das Hydrochlorid entsteht ferner beim Erwärmen von 2.5-Dioxo-4-äthyl-oxazolidin (Syst. Nr. 4298) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen von polymerem α-Amino-buttersäure-anhydrid (Syst. Nr. 4298) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° (C., S.). Neben polymerem α-Amino-buttersäure-anhydrid beim Erwärmen von 2.5-Dioxo-4-äthyl-oxazolidin mit Wasser (C., S.).

Adsorption an Blutkohle: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 496. Lichtbrechung einer wäßr. Lösung: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 53; *C.* **1922** III, 557. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der freien Säure, des Natriumsalzes und des Hydrochlorids in wäßr. Lösung: LEY, ARENDS, *B.* **61**, 219; vgl. ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **155**, 195; **164**, 3; A., ROSSNER, *H.* **176**, 249. Potentiometrische Titrationskurve in wäßr. Lösung: ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 294, 297; *C.* **1921** I, 614. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff bei Gegenwart von Blutkohle und durch Wasserstoffperoxyd: N., *Bio. Z.* **142**, 496, 501, 502; durch Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure bei 118—156°: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 563; *C.* **1927** I, 1902. — Befördert die enzymatische Aktivität der Urease (HUSA, *Am. Soc.* **48**, 3200). — Gibt mit 4-Nitro-benzoylchlorid in siedender 2n-Soda-Lösung eine nicht spezifische dunkelweinrote bis violettblaue, vorübergehende Färbung (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757).

$C_4H_9O_2N + HCl$. Prismen, F: 182° (CURTIUS, SIEBER, *B.* **55**, 1557). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 101.

α-Amino-buttersäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 408). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Prismen. F: 142° (CURTIUS, SIEBER, *B.* **55**, 1558).

Polymeres α-Amino-buttersäure-anhydrid $C_4H_7ON = \left[C_2H_5\cdot CH\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right]_x$ s. bei 2.5-Dioxo-4-äthyl-oxazolidin, Syst. Nr. 4298.

[α-Amino-butyryl]-glycin $C_6H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 409; E I 502). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 155; *C.* **1929** I, 2313. Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei 37° und p_H 7,8: A., H. Wird durch Trypsin + Kinase nicht gespalten.

α-Amino-butyronitril $C_4H_8N_2 = C_2H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CN$ (H 409). *B.* Beim Erhitzen von α-Oxy-butyronitril mit bei 0° gesättigtem äthylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (STRACK, FANSELOW, *H.* **180**, 158). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1.2-Diamino-butan.

α-Methylamino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (H 409). *B.* Bei der Reduktion von α-Oxo-buttersäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz in 21%iger alkoholischer Methylamin-Lösung bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 305).

α-Diäthylamino-buttersäure-diäthylamid $C_{12}H_{26}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-buttersäure-diäthylamid mit Diäthylamin in Toluol (BARRÉ, *A. ch.* [10] **9**, 267). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Oxalsäure-bis-diäthylamid in siedendem Äther oder Benzol oder in Toluol bei 90° (B., *C. r.* **185**, 1051; *A. ch.* [10] **9**, 261). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_3: 98—99°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Wird weder durch verdünnte oder konzentrierte Kalilauge noch durch konzentrierte Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure verseift. — Pikrat $C_{12}H_{26}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 114—115°.

[α-Brom-propionyl]-[α-amino-butyryl]-glycin $C_9H_{15}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Amino-butyryl]-glycin und dl-α-Brom-propionylbromid in 1n-Natronlauge bei 0° (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 150; *C.* **1929** I, 2313). — F: 173°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

[α-Brom-isobutyryl]-[α-amino-buttersäure] $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-buttersäure und α-Brom-isobutyrylbromid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 182). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

α-[Carbomethoxy-amino]-buttersäure $C_6H_{11}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer äther Lösung von Äthylmalonsäure-monoazid mit absol. Methanol (CURTIUS, SIEBER, *B.* **55**, 1558). — Zersetzt sich bei der Destillation. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 85—90° α-Amino-buttersäure-hydrochlorid.

α-Guanidino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N_3 = HN{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (H 410). Gibt mit α-Naphthol und Natriumhypochlorit in wäßrig-alkoholischer, alkalischer Lösung eine rote Färbung (SAKAGUCHI, *J. Biochem. Tokyo* **5**, 26; *C.* **1925** II, 1547).

Alanyl-[α-amino-butyryl]-glycin $C_9H_{17}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf [α-Brom-propionyl]-[α-amino-butyryl]-glycin bei 37° (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 150; *C.* **1929** I, 2313). — F: 225°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., H., *Fermentf.* **10**, 155. Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei 37° und p_H 7,8: A., H. Wird durch Trypsin + Kinase nicht gespalten.

[α-Amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ (vgl. H 411). Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 20° k_s: $4,1\times 10^{-9}$; k_b: $9,2\times 10^{-12}$ (durch potentiometrische Titration bestimmt) (TILLMANS, HIRSCH, STRACHE, *Bio. Z.* **199**, 407, 411). — Gibt beim Erhitzen mit Diphenylamin 3.6-Dioxo-2.5-diäthyl-piperazin (Syst. Nr. 3587) (ABDERHALDEN, GEBELEIN, *H.* **152**, 130). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: ABDERHALDEN, BROCKMANN, *H.* **170**, 150; durch Pankreasextrakt bei p_H 8,2: A., B., *Fermentf.* **9**, 438; *C.* **1928** II, 573.

Chloracetyl-[α-amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] $C_{10}H_{17}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] und Chloracetylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, BROCKMANN,

Fermentf. **9**, 432; *C.* **1928** II, 573). — Krystalle (aus Wasser). F: 136—137° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, Methanol und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, Petroläther, kaltem Wasser und Toluol.

[α-Brom-propionyl]-[α-amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] $C_{11}H_{19}O_4N_2Br$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] und dl-α-Brom-propionylbromid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 433; *C.* **1928** II, 573). — Krystalle (aus Wasser). F: 157—158° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Chloroform, Petroläther, Äther und Tuluol.

[d-α-Brom-isocaproyl]-[dl-α-amino-butyryl]-[dl-α-amino-buttersäure] $C_{14}H_{25}O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] und d-α-Brom-isocaproylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 434; *C.* **1928** II, 573). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 150—152° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Methanol, Alkohol und heißem Wasser, löslich in Äther und Toluol. $[\alpha]_D^{20}$: —33,2° (Alkohol; c = 6,6).

Glycyl-[α-amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] $C_{10}H_{19}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-[α-amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] und konz. Ammoniak bei 20° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 433; *C.* **1928** II, 573). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 241—242° (korr.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 37°: A., BR. Spaltung durch Pankreasextrakt: A., BR. Gibt eine violette Biuretreaktion.

Alanyl-[α-amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] $C_{11}H_{21}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-propionyl]-[α-amino-butyryl]-[α-amino-buttersäure] und 25%igem Ammoniak bei 20° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 433; *C.* **1928** II, 573). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 254—255° (korr.; Zers.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge bei 37°: A., BR. Spaltung durch Pankreasextrakt: A., BR.

2-Amino-propan-carbonsäure-(1), β-Amino-buttersäure $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 412; E I 504). *B.* Zur Bildung aus Crotonsäure und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (H 412; E I 504) vgl. STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1038. Bei der elektrolytischen Reduktion von β-Oximino-buttersäureäthylester in Alkohol und 50%iger Schwefelsäure oder vorteilhafter in 50%iger Schwefelsäure im Kältegemisch (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 34). Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von β-Amino-butyronitril mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 259; *C.* **1924** I, 1668). Das Hydrochlorid erhält man ferner beim Behandeln von β-Acetamino-buttersäure-äthylester mit verd. Salzsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 206). Bei der Oxydation von 2-Methyl-pyrrolidin (TAKAHASHI, *Helv.* **9**, 892) oder, neben überwiegenden Mengen β-Amino-propionsäure, von 2-Methyl-piperidin (KARRER, WIDMER, *Helv.* **9**, 889) mit Chromtrioxyd in heißer verdünnter Schwefelsäure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187° (ST., R.). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + 4H_2O$. Blaue Tafeln (A., G.). — Basisches Bleisalz $PbC_4H_9O_3N$. Krystalle. F: 193—197° (ST., R.).

β-Amino-buttersäure-methylester $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 504). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der Säure in Methanol (STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1038). — Kp_{20}: 59—60° (ST., R.). Löslich in Äther (ST., R.). — Wandelt sich beim Aufbewahren unter Luftabschluß größtenteils in eine amorphe, in Wasser leicht lösliche Substanz um, die sich von 250° an zersetzt (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 207; *C.* **1929** I, 2319).

β-Amino-buttersäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 412, E I 504). *B.* Zur Bildung aus Crotonsäureäthylester und Ammoniak (H 412; E I 504) vgl. PHILIPPI, GALTER, *M.* **51**, 261; STOERMER, ROBERT, *B.* **55**, 1039). — Kp_{20}: 65—67°; Kp_{15}: 64—65° (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 260; *C.* **1924** I; 1668); Kp_{14}: 64—65° (PH., G.). — Liefert bei aufeinanderfolgender Umsetzung mit Benzaldehyd-Natriumdisulfit und mit Kaliumcyanid in Wasser β-[α-Cyan-benzylamino]-buttersäure-äthylester (SCHEIBLER, NEEF, *B.* **59**, 1507).

[β-Amino-butyryl]-glycin $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf [β-Chlor-butyryl]-glycin bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 204; *C.* **1929** I, 2318). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 248°. Unlöslich in absol. Alkohol, leicht löslich in gewöhnlichem Alkohol. Wird durch 1n-Natronlauge sowie durch Erepsin und Trypsin + Kinase nicht gespalten.

[β-**Amino-butyryl]-diglycyl-glycin** $C_{10}H_{18}O_5N_4 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf β-Chlorbutyryl-diglycyl-glycin bei 38° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 205; *C.* **1929** I, 2318). — Pulver (aus verd. Alkohol). F: 230° (Zers.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., F. Wird durch Erepsin und Trypsin + Kinase nicht gespalten.

[β-**Amino-butyryl]-triglycyl-glycin** $C_{12}H_{21}O_6N_5 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf β-Chlorbutyryl-triglycyl-glycin (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 206; *C.* **1929** I, 2318). — Verfärbt sich ab 220° und zersetzt sich bei 249°. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., F. Wird durch Erepsin und Trypsin + Kinase nicht gespalten.

β-**Amino-butyronitril** $C_4H_8N_2 = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erwärmen von Vinylacetonitril mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf ca. 75° (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 257, 259; *C.* **1924** I, 1668). — Bewegliche Flüssigkeit von sehr schwachem basischem Geruch. Kp: 186° (geringe Zersetzung); Kp_{18}: 76—77°. D_4^{20}: 0,9157. n_α^{20}: 1,4328; n_D^{20}: 1,4353; n_β^{20}: 1,4521. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei langsamer Destillation ein Gemisch der beiden isomeren Crotonsäurenitrile. — $C_4H_8N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 157°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_4H_8N_2 + H_2PtCl_6$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 236° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

β-**Methylamino-buttersäure-äthylester** $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben β-Methylamino-buttersäure-methylamid beim Erhitzen von Crotonsäureäthylester mit überschüssigem, wasserfreiem Methylamin im Rohr auf 65° (PHILIPPI, GALTER, *M.* **51**, 261). Aus β-Methylamino-butyronitril durch Verseifung mit konz. Salzsäure und nachfolgende Veresterung mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 429; *C.* **1924** I, 1669). — Flüssigkeit von sehr schwach aminartigem Geruch. Kp_{15}: 75—77° (PH., G.); $Kp_{12,5}$: 72° (BR.). D_4^{20}: 0,9282; n_D^{20}: 1,4250 (BR.). Löslich in Wasser (BR.). — Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid β-Methylamino-buttersäure-lactam $CH_3\cdot N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO$ (Syst. Nr. 3179) und andere Produkte (BR.).

β-**Methylamino-buttersäure-methylamid** $C_6H_{14}ON_2 = CH_3\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Crotonsäureäthylester mit überschüssigem, wasserfreiem Methylamin im Rohr auf 65° (PHILIPPI, GALTER, *M.* **51**, 261). — Hygroskopisches, schwach gelbes Öl von stark basischem Charakter und aminartigem Geruch. Kp_{56}: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Äther.

β-**Methylamino-butyronitril** $C_5H_{10}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Vinylacetonitril und Methylamin in Wasser (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 263; *C.* **1924** I, 1668). — Bewegliche Flüssigkeit von kaum ausgeprägtem Geruch. Kp_{765}: 183—184° (geringe Zersetzung); Kp_{16}: 82—83°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Amino-3-methylamino-butan.

β-**Dimethylamino-buttersäure** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von β-Dimethylamino-butyronitril mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 413; *C.* **1924** I, 1669). — Hydrochlorid. Wurde nicht rein erhalten. Sehr hygroskopische Nadeln. Löslich in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat. Orangefarbene Krystalle. F: 194—195° (Zers.).

Äthylester $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine warme alkoholische Lösung von β-Dimethylamino-buttersäure (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 414; *C.* **1924** I, 1669). — Äther- und aminartig riechende Flüssigkeit. Kp_{758}: 183,5—184,5° (Zers.); Kp_{12}: 69,5° (korr.). D_4^{20}: 0,9196. n_D^{20}: 1,4264. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton. — Liefert mit Äthylmagnesiumbromid Diäthylpropenylcarbinol(?), Diäthyl-[β-dimethylamino-propyl]-carbinol und andere Produkte. — Chloroplatinat. Orangerote Prismen. F: 178—179° (Zers.).

β-**Dimethylamino-buttersäure-äthylester-hydroxymethylat, Trimethyl-[β-carbäthoxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd** $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_9H_{20}O_2N\cdot I$. *B.* Aus β-Dimethylamino-buttersäure-äthylester und Methyljodid (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 415; *C.* **1924** I, 1669). Nadeln (aus Aceton). F: 127—128°. Löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Äther.

β-**Dimethylamino-butyronitril** $C_6H_{12}N_2 = (CH_3)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylamin oder Trimethylamin auf Vinylacetonitril in Wasser (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 264, 268; *C.* **1924** I, 1668). Entsteht auch bei der Einw. von Dimethylamin auf ein Gemisch der beiden isomeren Crotonsäurenitrile (BR.). — Geruchlose Flüssigkeit.

Kp: 166—168° (geringe Zersetzung); Kp_{13}: 79—80°; D_4^{20}: 0,8818; n_α^{20}: 1,4338; n_D^{20}: 1,4363; n_β^{20}: 1,4422 (BR.). — Bei der Umsetzung von β-Dimethylamino-butyronitril mit 1 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther erhält man ein Gemisch aus Crotonsäurenitril und Isocrotonsäurenitril, geringe Mengen des trimeren Crotonsäurenitrils (E II **2**, 395) und andere nicht näher untersuchte Polymerisationsprodukte; bei der Einw. von 2 Mol Äthylmagnesiumbromid steigt die Ausbeute an trimerem Crotonsäurenitril (BR., MATHUS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 637, 638; *C.* **1926** I, 3145; BR., *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 266; *C.* **1924** I, 1668).

β-Äthylamino-buttersäure $C_6H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Äthylamino-buttersäureäthylester mit Wasser (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 209). Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von β-Äthylamino-butyronitril mit konz. Salzsäure unter Kühlung oder bei der Einw. von konz. Salzsäure auf β-Äthylamino-buttersäure-lactam (Syst. Nr. 3179) (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 421, 426; *C.* **1924** I, 1669). — Hygroskopische Nadeln. F: 159—160° (SK., W.). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 70° (SK., W.), 72—73° (BR.). Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther und Chloroform (BR.).

β-Äthylamino-buttersäure-äthylester $C_8H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Hydrierung von β-Äthylimino-buttersäure-äthylester bei Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol + Eisessig unter 3 Atm. Druck (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 208). Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von β-Äthylamino-buttersäure (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 421; *C.* **1924** I, 1669). — Flüssigkeit von schwachem Amin- und Äthergeruch. Kp_{19}: 82—85° (SK., W.); Kp_{12}: 74° (BR.). D_4^{20}: 0,9155; n_D^{20}: 1,4253 (BR.). Löslich in Wasser (BR.). — Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid neben anderen Produkten β-Äthylamino-buttersäure-lactam; bei der Destillation der unter 14 mm Druck bei 90—245° siedenden Anteile des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck bildet sich neben anderen Produkten ein Octadien (E II **1**, 236) (BR.). — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Benzol oder Alkohol + Äther). F: 111—114° (BR.), 123—124° (SK., W.)

β-Äthylamino-butyronitril $C_6H_{12}N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Neben geringen Mengen anderer Produkte bei der Umsetzung von Vinylacetonitril mit Äthylamin in Wasser (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 262; *C.* **1924** I, 1668). — Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch. Kp: 192—193° (Zers.); Kp_{14}: 77—78°. D_4^{20}: 0,8763. n_α^{20}: 1,4314; n_D^{20}: 1,4337; n_β^{20}: 1,4395. — Gibt ein goldgelbes flüssiges Nitrosoderivat.

β-Dimethylamino-butyronitril-hydroxyäthylat $C_8H_{18}ON_2 = C_2H_5\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. — **Jodid** $C_8H_{17}N_2\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf β-Dimethylamino-butyronitril (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 264; *C.* **1924** I, 1668). Krystallinisch. Schmilzt nach 3-tägigem Aufbewahren im Vakuum bei 164°. Verflüssigt sich beim Aufbewahren unter Luftabschluß teilweise unter Gelbfärbung. Gibt bei der Destillation ein Gemisch der beiden isomeren Crotonsäurenitrile.

β-Diäthylamino-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Diäthylamin auf α.α'-Dibrom-β-methyl-adipinsäure-diäthylester (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1955; vgl. FUSON, *Am. Soc.* **50**, 1446 Anm. 5). — Nicht rein erhalten. Kp: 204—208°.

β-Isoamylamino-buttersäure $C_9H_{19}O_2N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester durch Kochen mit Wasser (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 210). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 170°.

β-Isoamylamino-buttersäure-äthylester $C_{11}H_{23}O_2N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von mit Eisessig neutralisiertem β-Isoamylimino-buttersäure-äthylester bei Gegenwart von kolloidem Platin in Alkohol unter 3 Atm. Überdruck (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 209). — Kp_{17}: 108—110°. — $C_{11}H_{23}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 115—116°.

β-Acetamino-buttersäure-äthylester $C_8H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von β-Acetimino-buttersäure-äthylester bei Gegenwart von kolloidem Platin unter 1 Atm. Überdruck in Alkohol zunächst bei 20°, später bei 35° und Behandeln des Reaktionsgemisches mit alkoh. Salzsäure (SKITA, WULFF, *A.* **453**, 206). — Kp_{18}: 158°. — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger verdünnter Salzsäure β-Amino-buttersäure-hydrochlorid.

[β-Chlor-butyryl]-[β-amino-buttersäure] $C_8H_{14}O_3NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-buttersäure und β-Chlor-butyrylchlorid in 1n-Natronlauge bei —5° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 206; *C.* **1929** I, 2319). — Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Chloroform). F: 142°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und kaltem Wasser.

β-[Carbomethoxy-amino]-buttersäure $C_6H_{11}O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-buttersäure und Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1530). — Krystalle (aus Äther). F: 90—91° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

Harnstoff-N-essigsäure-N'-[β-buttersäure], Carbonyl-glycin-[β-amino-buttersäure] $C_7H_{12}O_5N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Carbomethoxy-[β-amino-butyryl]-glycin-äthylester mit 2,2 Mol 1n-Kalilauge auf 100° (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1532; WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 67). — Gelbes, stark sauer reagierendes Öl. Löslich in Eisessig, Aceton, Methanol, Alkohol und Wasser, schwer löslich in Chloroform und Äther (L., S.).

Dimethylester $C_9H_{16}O_5N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Carbonylglycin-[β-amino-buttersäure] mit methylalkoholischer Salzsäure (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1532). — Prismen oder Nadeln (aus Toluol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Carbäthoxy- oder Carbomethoxy-glycyl-[β-amino-buttersäure]-äthylester mit 2,2 Mol 1n-Natronlauge auf 100° und Verestern der entstandenen Säure mit alkoh. Salzsäure (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1533; WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 72). — Nadeln (aus Ligroin). F: 103—104° (L., S.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther (L., S.).

β-[Carbomethoxy-amino]-butyrylchlorid $C_6H_{10}O_3NCl = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid bei 50° (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1530). — Hellgelbes Öl von stechendem Geruch. — Liefert mit Glycinäthylester in Chloroform unter Kühlung Carbomethoxy-[β-amino-butyryl]-glycin-äthylester (L., S.; WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 73).

β-[Carbomethoxy-amino]-butyramid $C_6H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniak in Äther (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1530). — Nadeln (aus Essigester). F: 141—142°. Leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in Essigester und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in Äther.

Carbomethoxy-[β-amino-butyryl]-glycin $C_8H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln des Äthylesters mit 1,1 Mol 1n-Kalilauge (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1531). — Nadeln (aus Essigester). F: 135—136°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, kaum löslich in Äther.

Methylester $C_9H_{16}O_5N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbomethoxy-[β-amino-butyryl]-glycin und methylalkoholischer Salzsäure bei 40° (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1532). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 101—103°. Leicht löslich in Essigester, Alkohol, Methanol, Aceton und Wasser, schwer in Äther.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_5N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbomethoxy-[β-amino-butyryl-chlorid] und Glycinäthylester in Chloroform unter Kühlung (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1531; WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* **180**, 73). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 99—100° (L., S.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, ziemlich leicht in Wasser und Essigester, schwer in Äther. — Liefert beim Schütteln mit 1,1 Mol 1n-Kalilauge Carbomethoxy-[β-amino-butyryl]-glycin (L., S.), beim Erhitzen mit 2,2 Mol 1n-Kalilauge auf 100° Carbonyl-glycin-[β-amino-buttersäure] (L., S.; W., K., M.).

Amid $C_8H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Carbomethoxy-[β-amino-butyryl]-glycin-äthylester und methylalkoholischem Ammoniak bei 3-tägigem Aufbewahren bei 0° oder bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1532). — Prismen (aus Essigester). F: 118—119°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Chloroform.

Harnstoff-N-essigsäure-N'-[β-buttersäure]-diamid, Carbonyl-glycin-[β-amino-buttersäure]-diamid $C_7H_{14}O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Carbonyl-glycin-[β-amino-buttersäure]-dimethylester oder -diäthylester und methylalkoholischem Ammoniak im Rohr anfangs bei 20°, danach bei 100° (LEUCHS, SANDER, *B.* **58**, 1532). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus absol. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 95—100°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei 182° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

β.β'-Imino-dibutyronitril, Bis-[β-cyan-isopropyl]-amin, β.β'-Dicyan-diisopropylamin $C_8H_{13}N_3 = HN[CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN]_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von Vinylacetonitril mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf ca. 75° (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 260; *C.* **1924** I, 1668). — Flüssigkeit von sehr schwachem basischem Geruch. Kp_{18}: 177°. D_4^{20}: 0,9766. n_α^{20}: 1,4565; n_D^{20}: 1,4591;

n_D^{20}: 1,4652. Schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren. — Gibt ein gelbes öliges Nitrosoderivat. — Chloroplatinat. Dunkelbraune Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Carbäthoxy-glycyl-[β-amino-buttersäure] $C_9H_{16}O_5N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester beim Schütteln mit 1,1 Mol 1n-Alkalilauge (LEUCHS, SANDER, *B.* 58, 1533). — $NH_4C_9H_{15}O_5N_2$. Hygroskopische Krystalle (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Carbomethoxy-glycyl-[β-amino-buttersäure]-äthylester $C_{10}H_{18}O_5N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von β-Amino-buttersäureäthylester mit nicht näher beschriebenem Carbomethoxy-glycylchlorid in Chloroform unter Eiskühlung (WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* 180, 72). — Bei mehrstündigem Erhitzen mit 2,2 Mol 1n-Natronlauge auf dem Wasserbad und nachfolgender Veresterung des Reaktionsprodukts mit 3%iger alkoholischer Salzsäure bildet sich Carbonyl-glycin-[β-amino-buttersäure]-diäthylester (S. 836).

Carbäthoxy-glycyl-[β-amino-buttersäure]-äthylester $C_{11}H_{20}O_5N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-buttersäureäthylester und Carbäthoxy-glycylchlorid (H 4, 362) in Chloroform unter Eiskühlung (LEUCHS, SANDER, *B.* 58, 1533; WESSELY, KEMM, MAYER, *H.* 180, 67). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56—58° (L., S.). Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Methanol, Essigester und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Äther, leicht in warmem Äther und Wasser (L., S.). — Liefert beim Schütteln mit 1,1 Mol Alkalilauge Carbäthoxy-glycyl-[β-amino-buttersäure] (L., S.), beim Erhitzen mit 2 Mol 1n-Natronlauge auf 100° und nachfolgendem Verestern mit alkoh. Salzsäure Carbonyl-glycin-[β-amino-buttersäure]-diäthylester (L., S.; W., K., M.).

Carbäthoxy-glycyl-[β-amino-butyramid] $C_9H_{17}O_4N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Carbäthoxy-glycyl-[β-amino-buttersäure]-äthylester mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (LEUCHS, SANDER, *B.* 58, 1534). — Nadeln (aus Aceton). F: 130—131°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwerer in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther.

Alanyl-[β-amino-buttersäure] $C_7H_{14}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 412). Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* 61, 304.

[β-Amino-butyryl]-[β-amino-buttersäure] $C_8H_{16}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf [β-Chlor-butyryl]-[β-amino-buttersäure] bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* 10, 207; *C.* 1929 I, 2319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht gespalten.

α-Chlor-β-amino-buttersäure $C_4H_8O_2NCl$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerer Einw. von Stickstofftrichlorid auf Crotonsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei 13° (COLEMAN, MULLINS, *Am. Soc.* 51, 938). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 161—161,5° (unkorr.). — Das Hydrochlorid liefert bei der Reduktion mit überschüssigem 2,5%igem Natriumamalgam in Methanol β-Amino-buttersäure. — $C_4H_8O_2NCl + HCl$ (aus Propylalkohol + absol. Äther).

3-Amino-propan-carbonsäure-(1), γ-Amino-buttersäure $C_4H_9O_2N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 413; E I 506). *B.* Bei längerem Kochen von Pyrrolidin, Coniin, Spartein (Syst. Nr. 3469) oder Methylspartein mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure (KARRER, WIDMER, *Helv.* 9, 891). — *Darstellung* durch Eintragen von Piperidin-N-carbonsäure-äthylester in rauchende Salpetersäure und Erhitzen der entstandenen flüssigen Verbindung mit Barytwasser: ABDERHALDEN, PIEPER, TATEYAMA, *Fermentf.* 8, 580; *C.* 1926 II, 779; durch Kochen von γ-Phthalimido-buttersäure-nitril mit Schwefelsäure: DE WITT, *Org. Synth.* 17 [1937], 4. — Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 196°, bei raschem Erhitzen bei 200° (K., W.). — Schicksal im Organismus des phlorrhizindiabetischen Hundes: CORLEY, *J. biol. Chem.* 70, 102. — Gibt mit Ninhydrin eine blaue Färbung (A., P., T.).

γ-Amino-buttersäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 413; E I 506). *B.* Beim Erhitzen von γ-[Carbäthoxy-amino]-buttersäure-[(carbäthoxy-amino)-methylamid] (S. 839) mit alkoholischer oder besser konzentrierter wäßriger Salzsäure im Rohr auf 100° (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] 105, 321, 326). — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystallmasse. F: 72°.

γ-Amino-butyronitril $C_4H_8N_2$ = $H_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CN$. *B.* Beim Aufbewahren von γ-Chlor- oder γ-Brom-butyronitril mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (KEIL, *H.* 171, 244). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. — $C_4H_8N_2 + HAuCl_4$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 154° (Zers.).

γ-Methylamino-butyronitril $C_5H_{10}N_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Chlor-butyronitril mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr (KEIL, *H.* **171**, 245). — Flüssigkeit. Kp: 173° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther. Reagiert stark alkalisch. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystallmasse. F: 162°. — $C_5H_{10}N_2 + HAuCl_4 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Gibt das Krystallwasser im Vakuum bei 100° nicht ab. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

γ-Dimethylamino-buttersäure $C_6H_{13}O_2N$=$(CH_3)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$ (E I 506). *B.* Beim Erhitzen von γ-Jod-buttersäure mit alkoh. Dimethylamin-Lösung auf 100° (KEIL, *H.* **171**, 246). Entsteht auch beim Erhitzen von γ-Dimethylamino-butyronitril mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (K., *H.* **171**, 247). — Hydrochlorid. Krystalle. — $C_6H_{13}O_2N + HAuCl_4$. Hellgelbe Blättchen. F: 142°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

γ-Dimethylamino-butyronitril $C_6H_{12}N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von γ-Chlor-butyronitril mit alkoh. Dimethylamin-Lösung im Rohr (KEIL, *H.* **171**, 246). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp_{761}: 187°; D_4^{20}: 0,870; n_D^{20}: 1,4276 (PETIT, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 775; *C.* **1927** I, 889). — $C_6H_{12}N_2 + HAuCl_4$. Krystalle. F: 129° (K.). — Pikrat $C_6H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 120° (K.).

γ-Dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des γ-Butyrobetains $C_7H_{17}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 413; E I 506) und **γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain, Trimethyl-γ-butyro-betain, γ-Butyrobetain, Actinin** $C_7H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_3\overset{+}{N}\cdot[CH_2]_3\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$ (H 414; E I 506). *V.* In der Seerose Actinia equina (ACKERMANN, HOLTZ, REINWEIN, *Z. Biol.* **80**, 135; **81**, 61; *C.* **1924** I, 784; II, 686; vgl. A., *Z. Biol.* **86**, 199; *C.* **1927** II, 1484). Im Muskelfleisch des Flußaals (HOPPE-SEYLER, SCHMIDT, *Z. Biol.* **87**, 69; *C.* **1928** II, 1783). In den Muskeln der Riesenschlangen Python moturus und Python reticulatus (KEIL, LINNEWEH, POLLER, *Z. Biol.* **86**, 193; *C.* **1927** II, 1483). Im menschlichen Harn bei perniziöser Anämie (REINWEIN, THIELMANN, *Ar. Pth.* **103**, 120; *C.* **1924** II, 1814).

B. Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf γ-Amino-buttersäure in alkal. Lösung (KEIL, LINNEWEH, POLLER, *Z. Biol.* **86**, 195; *C.* **1927** II, 1483). Beim Eindampfen von γ-Dimethylamino-buttersäure-äthylester-hydroxymethylat mit Salzsäure (L., *H.* **181**, 48). Das Chlorid entsteht bei der Hydrierung von γ-Dimethylamino-crotonsäure-chlormethylat (Apocarnitinchlorid) bei Gegenwart von Palladium in Wasser (ENGELAND, *B.* **54**, 2212; L., *H.* **175**, 95; **176**, 220; **182**, 9). Durch Erhitzen von Carnitinchlorid (S. 937) mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150—160° (E., *B.* **54**, 2213); entsteht entgegen der Angabe von KRIMBERG (*H.* **53**, 521) nicht beim Kochen von Carnitin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (E., *B.* **54**, 2208; L., *H.* **182**, 9). Bei der Fäulnis von Crotonbetain (S. 889) und Carnitin mit faulen Pankreasflocken (L., *H.* **181**, 55).

Wird vom Hund nach subcutaner Injektion größtenteils unverändert im Harn wieder ausgeschieden; daneben finden sich geringe Mengen Carnitin und Trimethylamin (L., *H.* **181**, 42, 47). Physiologische Wirkung auf Mäuse: L., *H.* **181**, 45.

Salze des γ-Dimethylamino-buttersäure-hydroxymethylats. $C_7H_{16}O_2N\cdot Cl$. Hygroskopische Krystalle (aus Wasser). F: 203—205° (KEIL, LINNEWEH, POLLER, *Z. Biol.* **86**, 192, 193; *C.* **1927** II, 1483), 203—205° bei langsamem Erhitzen (ACKERMANN, *Z. Biol.* **86**, 201; *C.* **1927** II, 1484), 205° (HOPPE-SEYLER, SCHMIDT, *Z. Biol.* **86**, 70; *C.* **1928** II, 1783). Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in Alkohol (A.). — $C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 180—182° (H.-S., SCHM.), 182—184° (K., L., P.; A.), 183—184° (L., *H.* **182**, 9). Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure (H.-S., SCHM.). — $2C_7H_{16}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Rötliche Krystalle (aus Wasser). F: 220° (H.-S., SCHM.), 220—225° (K., L., P.; A.).

γ-Dimethylamino-buttersäure-äthylester-hydroxymethylat $C_9H_{21}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 506). *B.* Das Chlorid entsteht durch Kondensation von γ-Chlor-buttersäure-äthylester mit Trimethylamin (LINNEWEH, *H.* **181**, 48). — $2C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 235—240° (Zers.) (KEIL, L., POLLER, *Z. Biol.* **86**, 194; *C.* **1927** II, 1483; ACKERMANN, *Z. Biol.* **86**, 201; *C.* **1927** II, 1484).

γ-Dimethylamino-butyronitril-hydroxymethylat $C_7H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von γ-Brom-butyronitril mit Trimethylamin in alkoh. Lösung im Rohr (KEIL, *H.* **171**, 247). — $C_7H_{15}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_7H_{15}N_2\cdot C_6H_2O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle. F: 126°.

[α-Brom-isocaproyl]-[γ-amino-buttersäure] $C_{10}H_{18}O_3NBr$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von γ-Amino-buttersäure mit α-Brom-isocaproyl-bromid in Sodalösung bei 0° (ABDERHALDEN, PIEPER, TATEYAMA, *Fermentf.* **8**, 581; *C.* **1926** II, 779). — Zähes, schwach gelbliches Öl.

γ-Guanidino-buttersäure $C_5H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 414; E I 506). *B.* Aus d-Argininsäure (S. 940) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder durch Oxydation mit Bariumpermanganat (FELIX, H. MÜLLER, *H.* **174**, 117). — Wird durch reine Arginase nicht gespalten; die Angabe von THOMAS (*H.* **88** [1913], 472) über Spaltung durch Leberpreßsaft beruht wahrscheinlich auf einem Irrtum (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* **124**, 101 Anm.).

γ-[Carbäthoxy-amino]-buttersäure-[(carbäthoxy-amino)-methylamid] $C_{11}H_{21}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [γ-Azidoformyl-butyryl]-glycin-azid (S. 791) mit absol. Alkohol bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (CURTIUS, HECHTENBERG, *J. pr.* [2] **105**, 324). — Blättchen (aus Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1.3-Diamino-propan-carbonsäure-(1), α.γ-Diamino-buttersäure $C_4H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. Zur Konfiguration vgl. KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 302. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von l(−)-Acetylglutamin (S. 908) mit Brom und Barytwasser auf 80° und nachfolgenden Kochen des Reaktionsgemisches mit konz. Salzsäure (K., E., W., *Helv.* **9**, 310). — Das Oxalat liefert beim Schütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid und Natronlauge anfangs unter Eiskühlung, später bei Zimmertemperatur linksdrehende α.γ-Bis-benzamino-buttersäure. — Hydrochlorid. $[\alpha]_D$: +8,2° (Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Phosphorwolframsäure einen in der Hitze löslichen Niederschlag. — Oxalat $2C_4H_{10}O_2N_2 + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 205° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: +7,8° (Wasser; p = 1,2). — Kupfersalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

α.γ-Bis-dimethylamino-butyronitril $C_8H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot N(CH_3)_2$ (?). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen Acrolein und Dimethylamin-hydrochlorid mit Kaliumcyanid (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 270; *C.* **1926** I, 875). — Kp_{10}: 90—91°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. D_4^{20}: 0,8876. n_D^{20}: 1,4416. — Titration mit Methylorange als Indikator: BR. — Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid 1.3-Bis-dimethylamino-1-phenyl-propan (?).

2. *Aminoderivate der Propan-carbonsäure-(2)* $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$.

2-Amino-propan-carbonsäure-(2), α-Amino-isobuttersäure $C_4H_9O_2N = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 414; E I 507). *Darst.* Zur Darstellung durch Umsetzung von Aceton mit Blausäure und alkoh. Ammoniak und nachfolgende Verseifung (H 414) vgl. CLARKE, BEAN, *Org. Synth.* **11** [1931], 4. — F: 335° (zugeschmolzenes Rohr; korr.) (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 405). Ultraviolett-Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: LEY, ARENDS, *B.* **61**, 219; ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **176**, 253. Adsorption an Blutkohle: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 496. — Wird durch Sauerstoff in Gegenwart von Blutkohle bei 20° nur wenig angegriffen (N., *Bio. Z.* **142**, 503; WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 203). Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd bei 38°: N., *Bio. Z.* **142**, 501. Liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Platin-Anode (FICHTER, SCHMID, *Helv.* **3**, 710) sowie bei der Einw. von Methylglyoxal (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 205) oder von Chinon (LANGENBECK, *B.* **61**, 946) in siedendem Wasser Aceton, Ammoniak und Kohlendioxyd. Bei der Umsetzung des Hydrochlorids mit Kaliumcyanat in Wasser und nachfolgendem Erwärmen mit konz. Salzsäure erhält man 5.5-Dimethyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587) (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 243).

Hydrochlorid. Täfelchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 236—237° (korr.) (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 243); F: 230° (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1426). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol (B., SL.). — $Cu(C_4H_8O_2N)_2 + H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 102.

α-Amino-isobuttersäure-methylester $C_5H_{11}O_2N = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 415). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine schwach salzsaure Lösung des Hydrochlorids bei 0° und nachfolgendem Aufbewahren entstehen Methacrylsäuremethylester, wenig α-Methoxy-isobuttersäure, α-Oxy-isobuttersäure-methylester und andere Produkte (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 407). — $C_5H_{11}O_2N + HCl$. F. 180—181° (korr.).

α-Amino-isobuttersäure-äthylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 507). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Suspension von α-Amino-isobuttersäure (BARKER, SKINNER, *Am. Soc.* **46**, 405). — Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine schwach salzsaure Lösung des Hydrochlorids bei 0° und nachfolgendem Aufbewahren entstehen Methacrylsäure-äthylester, α-Oxy-isobuttersäure-äthylester und wenig Methacrylsäure. — $C_6H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 155—157° (korr.).

[α-Amino-isobutyryl]-[α-amino-buttersäure] $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-isobutyryl]-[α-amino-buttersäure] und 25%igem

Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 182). — F: 241°. Leicht löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 180—220° entsteht 3.6-Dioxo-2.2-dimethyl-5-äthyl-piperazin (Syst. Nr. 3587).

α-**Amino-isobutyronitril, α-Cyan-isopropylamin** $C_4H_8N_2 = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (H 416; E I 507). *B.* Zur Bildung aus Aceton, Blausäure und alkoh. Ammoniak (H 414, 415; E I 507) vgl. BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 241; STRACK, FANSELOW, *H.* **180**, 159; CLARKE, BEAN, *Org. Synth.* **11** [1931], 4. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol unter Kühlung 1.2-Diamino-2-methyl-propan (ST., F., *H.* **180**, 160). Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung in wäßrig-alkoholischem Ammoniak entsteht 5-Thion-2.2.4.4-tetramethyl-imidazolidin (Syst. Nr. 3557) (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1425). Bei der Umsetzung von α-Amino-isobutyronitril-hydrochlorid mit Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung entsteht [α-Cyan-isopropyl]-harnstoff (S. 841) (B., SL.). — $C_4H_8N_2 + HCl$. Blättchen. Zersetzt sich bei 175° (korr.) (B., SL.). Wird durch Kochen mit Alkohol verseift.

α-**Methylamino-isobutyronitril** $C_5H_{10}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (E I 507). *B.* Zur Bildung aus Aceton, Methylaminhydrochlorid und Natriumcyanid vgl. BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 255. — Kp: 144°; Kp_{250}: 109° (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 278; *C.* **1926** I, 874). — Einw. von Äthylmagnesiumbromid: BR. — $C_5H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 196° (B., SL.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Eisessig, schwerer in anderen Lösungsmitteln (B., SL.).

α-**Dimethylamino-isobutyronitril** $C_6H_{12}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (H 416). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid in Äther 2.3-Bis-dimethylamino-2.3-dimethyl-butan und Äthan; bei Verwendung von Äthylmagnesiumbromid erhält man neben dem Diamin geringe Mengen 2-Dimethylamino-2-methyl-butan; bei der Umsetzung mit Propylmagnesiumbromid bildet sich wenig Diamin und viel 2-Dimethylamino-2-methyl-pentan (VELGHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 305; *C.* **1926** I, 875).

α-**Äthylamino-isobutyronitril** $C_6H_{12}N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (E I 507). *B.* Zur Bildung aus Aceton, Äthylamin-hydrochlorid und Kaliumcyanid vgl. BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 261. — Öl. Kp_{20}: 70—80°. Ziemlich beständig gegen siedende alkoholische Salzsäure. — $C_6H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 110°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, löslich in Eisessig und Aceton, kaum löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

α-**Diäthylamino-isobutyronitril** $C_8H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Kaliumcyanid auf das durch Umsetzung von Aceton-Natriumdisulfit mit Diäthylamin erhaltene Reaktionsprodukt (STEWART, COOK, *Am. Soc.* **50**, 1980). — Öl. Kp_{23}: 75—77°. Löslich in Wasser. Über die Dissoziationskonstante in Alkohol vgl. ST., C. — Wird durch Säuren rasch hydrolysiert.

α-**Acetamino-isobuttersäure-äthylester** $C_8H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 416). *B.* Durch Einw. von α.α-Dimethyl-acetessigester auf Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol und Behandlung des Reaktionsgemisches mit wasserfreiem Eisenchlorid unter Kühlung (KNOLL & Co., SCHMIDT, D.R.P. 455585; *C.* **1928** I, 1715; *Frdl.* **16**, 2862).

Chloracetyl-[α-amino-isobuttersäure] $C_6H_{10}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von α-Amino-isobuttersäure mit Chloracetylchlorid und verd. Natronlauge unter Eiskühlung (LEVENE, STEIGER, BASS, *J. biol. Chem.* **82**, 159). Beim Aufbewahren des Nitrils mit 38%iger Salzsäure und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit konz. Natriumnitrit-Lösung auf 30—40° (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 166). — Prismen (aus Benzol). F: 143° (SCH., K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol (SCH., K.).

Äthylester $C_8H_{14}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen des Nitrils mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 164). — Nadeln (aus Äther). F: 75°.

Amid $C_6H_{11}O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Nitrils mit 38%iger Salzsäure auf 60—70° (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 165). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Wasser. — Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak ab.

Nitril $C_6H_9ON_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Umsetzung von α-Amino-isobuttersäurenitril mit Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung und Ausschluß von Feuchtigkeit (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 163). — Nadeln (aus Wasser). F: 90—91°.

[α-Brom-isobutyryl]-[α-amino-isobuttersäure] $C_8H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäure und α-Brom-isobutyrylbromid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, GEBELEIN, *H.* **152**, 129). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Kohlenwasserstoffen.

[α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-isobuttersäure] $C_{10}H_{18}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäure und α-Brom-isocaproyl-

bromid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 181). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 146°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit 25%igem Ammoniak bei 37° dl-Leucyl-dl-α-amino-isobuttersäure und inakt. 3.6-Dioxo-2.2-dimethyl-5-isobutyl-piperazin (Syst. Nr. 3587).

α-Ureido-isobutyronitril, [α-Cyan-isopropyl]-harnstoff $C_5H_9ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Umsetzung von α-Amino-isobutyronitril-hydrochlorid mit Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 243). — Prismen (aus Alkohol + Äther oder Methanol). F: 157° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Wasser, leicht in Methanol, schwerer in Chloroform und Petroläther, schwer in Äther. — Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure 5.5-Dimethyl-hydantoin (Syst. Nr. 3587).

α-[α-Methyl-ureido]-isobutyronitril, N-Methyl-N-[α-cyan-isopropyl]-harnstoff $C_6H_{11}ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Umsetzung von α-Methylamino-isobutyronitril-hydrochlorid mit Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 256). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 305°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Eisessig, leicht in Alkohol und Phenol, schwerer in Essigester, Aceton und Chloroform, kaum löslich in Äther und Petroläther.

α-[α-Äthyl-ureido]-isobutyronitril, N-Äthyl-N-[α-cyan-isopropyl]-harnstoff $C_7H_{13}ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Umsetzung von α-Äthylamino-isobutyronitril-hydrochlorid mit Kaliumcyanat in Wasser unter Kühlung (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 262). — Prismen (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 295° bis 297° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig und Methanol, leicht in Alkohol, schwerer in Aceton, Chloroform und Essigester, kaum löslich in Äther und Petroläther.

[α-Cyan-isopropyl]-glycin-äthylester $C_8H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Umsetzung von Aceton-Natriumdisulfit mit Glycinäthylester in Wasser unter Kühlung und Versetzen des Reaktionsgemisches mit konzentrierter wäßriger Kaliumcyanid-Lösung (SCHEIBLER, BAUMGARTEN, *B.* **55**, 1377; SCH., D.R.P. 386743; *C.* **1924** I, 1592; *Frdl.* **14**, 1430). — Fast farbloses Öl. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Liefert beim Behandeln mit 2 Mol absoluter alkoholischer Natronlauge das Natriumsalz des Isopropyliden-glycins (SCH., B.). — $C_8H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 87° (korr.) im zugeschmolzenen Röhrchen. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft oder beim Behandeln mit Wasser unter Abspaltung von Blausäure.

α.α'-Imino-diisobutyronitril, Bis-[α-cyan-isopropyl]-amin $C_8H_{13}N_3 = HN[C(CH_3)_2 \cdot CN]_2$ (E I 507). Beim Sättigen einer Lösung von α.α'-Imino-diisobutyronitril in wäßrig-alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff entsteht 5-Thion-2.2.4.4-tetramethyl-imidazolidin (Syst. Nr. 3557) (GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1426).

N.N'-Äthylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{10}H_{20}O_4N_2 = [-CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$ (E I 508). — $CuC_{10}H_{18}O_4N_2 + 4H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: SCHLESINGER, *B.* **58**, 1878.

Trimethylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{11}H_{22}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (E I 508). Vgl. dazu SCHLESINGER, *B.* **58**, 1879.

Pentamethylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{13}H_{26}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (E I 508). Zur Konfiguration der Kupfersalze vgl. SCHLESINGER, *B.* **58**, 1883; vgl. dagegen REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* **151**, 72. — $CuC_{13}H_{24}O_4N_2$. Violette Krystalle (aus verd. Ammoniak). Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (SCH.).

Dimethylester $C_{15}H_{30}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 508). Das Hydrochlorid zerfließt an der Luft (SCHLESINGER, *B.* **58**, 1883).

Heptamethylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{15}H_{30}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_7 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (E I 508). Zur Konfiguration der Kupfersalze vgl. SCHLESINGER, *B.* **58**, 1886; vgl. dagegen REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* **151**, 72. — $CuC_{15}H_{28}O_4N_2 + 0,5\,H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 97° (SCH.). — $CuC_{15}H_{28}O_4N_2$. Wird beim Erhitzen auf 95° nicht verändert (SCH.). Löst sich in geschmolzenem Phenol anfangs mit blauer, später mit roter Farbe.

Dekamethylen-bis-[α-amino-isobuttersäure] $C_{18}H_{36}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_{10} \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Dekamethylendiamin-hydrochlorid und Kaliumcyanid auf Aceton bei Gegenwart von Wasser und Äther und Verseifung des entstandenen Dinitrils mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, *B.* **58**, 1888). — Läßt sich schwer umkrystallisieren. Sehr schwer löslich in Wasser. — $CuC_{18}H_{34}O_4N_2$. Rosa-violettes Pulver. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in geschmolzenem Phenol mit roter Farbe.

Glycyl-[α-amino-isobuttersäure] $C_6H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von α-Chloracetamino-isobuttersäure mit 25%igem Ammoniak (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 167; LEVENE, STEIGER, BASS, *J. biol. Chem.* **82**, 160). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 260° (Zers.) bei raschem Erhitzen; sublimiert bei weiterem Erhitzen teilweise (SCH., K.). — Ist gegen verd. Natronlauge bei 25° beständig (L., B., ST., *J. biol. Chem.*

82, 168). — Wird durch Darm-Erepsin nicht gespalten (L., St., B., *J. biol. Chem.* **82**, 164). — Kupfersalz. Hellblaues Pulver (aus Alkohol + Äther). Löslich in heißem Alkohol (Sch., K.)

[α-Amino-isobutyryl]-[α-amino-isobuttersäure] $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von [α-Brom-isobutyryl]-[α-amino-isobuttersäure] mit 25%igem Ammoniak bei 37° (Abderhalden, Gebelein, *H.* **152**, 130). — Krystalle (aus Wasser). F: 244—246°. Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 180—200° 3.6-Dioxo-2.2.5.5-tetramethyl-piperazin (A., G.; vgl. A., Schwab, *H.* **153**, 85).

α-Acetamino-thioisobuttersäure-amid $C_6H_{12}ON_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2CS\cdot NH_2$ (H 416). Schmilzt entgegen der Angabe von Hellsing (*B.* **37**, 1923) bei 185—186° (Johnson, Gatewood, *Am. Soc.* **51**, 1818).

1.3-Bis-dimethylamino-propan-carbonsäure-(2), β.β'-Bis-dimethylamino-isobuttersäure, Tetramethyldiamino-isobuttersäure $C_8H_{18}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot CH_2]_2\cdot CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Malonsäure mit Dimethylamin und Formaldehyd in wäßr. Lösung und Eindampfen des Reaktionsgemisches (Mannich, Kather, *B.* **53**, 1371). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton. — $C_8H_{18}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Aceton. Gibt mit Quecksilberchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz.

1.3-Bis-diäthylamino-propan-carbonsäure-(2)-äthylester, β.β'-Bis-diäthylamino-isobuttersäure-äthylester $C_{14}H_{30}O_2N_2 = [(C_2H_5)_2N\cdot CH_2]_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben β-Diäthylamino-propionsäureäthylester bei der Kondensation von Malonsäuremonoäthylester mit Diäthylamin und Formaldehyd in kalter wäßriger Lösung (Mannich, Ritsert, *B.* **57**, 1116). — $C_{14}H_{30}O_2N_2 + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 210° (Zers.).

[Hillger]

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivate der Butan-carbonsäure-(1)* $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$.

1-Amino-butan-carbonsäure-(1), α-Amino-n-valeriansäure, Norvalin $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-n-valeriansäure, l(+)-Norvalin*** $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von l(+)-Formylnorvalin (Abderhalden, Kürten, *Fermentf.* **4**, 329; *C.* **1921** III, 296). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt in geschlossener Capillare unscharf gegen 305°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Petroläther, leicht löslich in heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +23,0° (20%ige Salzsäure; c = 10). — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$. Blauglänzende Plättchen. 1 Tl. löst sich bei 18° in 500 Tln. Wasser (A., K.); bei 25° in 4496 Tln. Wasser (Anziegin, Gulewitsch, *H.* **158**, 37 Anm.).

l(+)-α-Formamino-n-valeriansäure, l(+)-Formylnorvalin $C_6H_{11}O_3N = OHC\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von dl-Formylnorvalin mit Hilfe von Brucin; die d-Verbindung scheidet sich zuerst aus (Abderhalden, Kürten, *Fermentf.* **4**, 329; *C.* **1921** III, 296). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Essigester, unlöslich in Petroläther und Chloroform. $[\alpha]_D^{18}$: +2,1° (1n-Salzsäure; c = 10).

Chloracetyl-[l-α-amino-n-valeriansäure], Chloracetyl-l-norvalin $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. Prismen. F: 107° (korr.) (Abderhalden, Kürten, *Fermentf.* **4**, 332; *C.* **1921** III, 296). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, schwer in Petroläther.

l(—)-Glycylnorvalin $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. Mikroskopische Prismen. Sintert gegen 223° (korr.) (Abderhalden, Kürten, *Fermentf.* **4**, 333; *C.* **1921** III, 296). Leicht löslich in Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester und Petroläther. Adsorption an Tierkohle: A., Fodor, *Fermentf.* **2**, 78; *C.* **1918** II, 738. $[\alpha]_D^{20}$: —10,2° (1n-Salzsäure; c = 10) (A., K.). — Wird durch Hefemacerationssaft gespalten (A., K.).

b) ***Linksdrehende α-Amino-n-valeriansäure, d(+)-Norvalin*** $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von d(—)-Formylnorvalin (Abderhalden, Kürten, *Fermentf.* **4**, 330; *C.* **1921** III, 296). — Mikroskopische Blättchen. Beginnt gegen 307° in der geschlossenen Capillare zu sintern. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —24,2° (20%ige Salzsäure; c = 10). — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$. Schwer löslich in Wasser.

d(—)-Formamino-n-valeriansäure, d(—)-Formylnorvalin $C_6H_{11}O_3N = OHC\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von dl-Formylnorvalin mit Hilfe von Brucin; die d-Verbindung scheidet sich zuerst aus (Abderhalden, Kürten, *Fermentf.* **4**, 329;

C. 1921 III, 296). — F: 132° (korr.). Unlöslich in Chloroform und Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Essigester, leicht in Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: —2,1° (Alkohol).

Chloracetyl-[d-α-amino-valeriansäure], Chloracetyl-d-norvalin $C_7H_{12}O_3NCl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. F: 108° (korr.) (ABDERHALDEN, KÜRTEN, *Fermentf.* **4**, 333; *C.* **1921** III, 296). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, schwer in Petroläther.

d(+)-Glycylnorvalin $C_7H_{14}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. Prismen (aus Wasser). Sintert gegen 220° (korr.) (ABDERHALDEN, KÜRTEN, *Fermentf.* **4**, 333; *C.* **1921** III, 296). Leicht löslich in Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +10,3° (1n-Salzsäure; c = 10). — Wird durch Hefemacerationssaft nicht gespalten.

c) ***Inakt. α-Amino-n-valeriansäure, dl-Norvalin*** $C_5H_{11}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 416; E I 509). *B.* Beim Behandeln von α-Brom-n-valeriansäure mit 25%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, KÜRTEN, *Fermentf.* **4**, 328; *C.* **1921** III, 296). — Mikroskopische Blättchen. Schmilzt in geschlossener Capillare bei 303° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Petroläther; 1 Tl. löst sich bei 18° in 10 Tln. Wasser. Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstante k_s bei 25°: $1,9\times 10^{-10}$; k_b bei 25°: $2,3\times 10^{-12}$ (potentiometrisch bestimmt) (SCHMIDT, APPLEMAN, KIRK, *J. biol. Chem.* **81**, 725). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 564; *C.* **1927** I, 1902. — Beschleunigende Wirkung auf die Spaltung von Harnstoff durch Urease aus Sojabohnen: ROCKWOOD, HUAS, *Am. Soc.* **45**, 2681; H., *Am. Soc.* **48**, 3200. — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$. Blauglänzende mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Petroläther. 1 Tl. löst sich bei 18° in ca. 500 Tln. Wasser (A., K.); bei 25° in 9200 Tln. Wasser (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 37 Anm.).

Methylester $C_6H_{13}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Amino-n-valeriansäure durch Kochen mit Methanol unter Einleiten von Chlorwasserstoff (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 148). — Aminähnlich riechende, leichtbewegliche Flüssigkeit. Leicht löslich in Benzol. Dichte und Dielektr.-Konst. einer Lösung in Benzol bei 20°: E. Dipolmoment $\mu\cdot 10^{18}$: 1,6 (verd. Lösung; Benzol). — Geht beim Aufbewahren in eine feste, in Benzol unlösliche Masse über.

Inakt. α-Dimethylamino-n-valeriansäure-äthylester-hydroxymethylat, Dimethyl-dl-norvalin-äthylester-hydroxymethylat, Trimethyl-[α-carbäthoxy-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — **Bromid** $C_{10}H_{22}O_2N\cdot Br$. *B.* Aus α-Brom-n-valeriansäure-äthylester und Trimethylamin in Gegenwart von wenig gepulverter Cocosnußkohle (RENSHAW, HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2702). Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 179,6° (korr.) (R., H.). Physiologische Wirkung: HUNT, R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **29**, 20, 26; *C.* **1927** I, 1857.

Inakt. α-Diäthylamino-n-valeronitril, Diäthyl-dl-norvalin-nitril $C_9H_{18}N_2$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Butyraldehyd, Diäthylaminhydrochlorid und Kaliumcyanid (BRUYLANTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **33**, 477; *Bl. Acad. Belgique* [5] **10**, 138; *C.* **1924** II, 336; **1925** I, 87). — Flüssigkeit. Kp_{17}: 94—96°. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. D_4^{20}: 0,8545. n_D^{20}: 1,4315. — Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid 3-Diäthylamino-hexan.

Inakt. α-Formamino-n-valeriansäure, Formyl-dl-norvalin $C_6H_{11}O_3N$ = $OHC\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von dl-Norvalin mit 98%iger Ameisensäure (ABDERHALDEN, KÜRTEN, *Fermentf.* **4**, 329; *C.* **1921** III, 296). — Tafeln (aus Alkohol). F: 132° (korr.). Unlöslich in Chloroform und Petroläther, schwer löslich in Wasser, Äther und Essigester, leicht in Alkohol. — Läßt sich mit Brucin in die opt.-akt. Komponenten spalten.

2-Amino-butan-carbonsäure-(1), β-Amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_2N$ = $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von β-Oximino-n-valeriansäure-äthylester in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure an Bleikathoden im Kältegemisch (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 35). — Tafeln mit 1 H_2O. F: 178—179°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaue Tafeln. Schmilzt wasserfrei bei 235—236° (Zers.). 1 Tl. löst sich bei 25° in 151 Tln. Wasser.

3-Amino-butan-carbonsäure-(1), γ-Amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_2N$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 418; E I 509). *B.* Neben γ-Valerolacton beim Hydrieren von Lävulinsäure in Gegenwart von Palladiumschwarz in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 309). Bei der elektrolytischen Reduktion von γ-Oximino-n-valeriansäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung bei 6—8° (ISHIBASHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto* [A] **9**, 38; *Trans. am. electroch. Soc.* **45**, 173; *C.* **1924** II, 22; **1926** I, 1794) oder

von γ-Oximino-n-valeriansäure-äthylester in 50%iger Schwefelsäure an Bleikathoden im Kältegemisch (ANZIEGIN, GULEWITSCH, *H.* **158**, 40). — Platten (aus Wasser + Alkohol und Äther). F: 199° (A., G.), 213° (unkorr.) (PETERS, WATANABE, *H.* **159**, 263), 217—218° (I.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (A., G.). Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstante k_s bei 25°: $3,99 \times 10^{-11}$, k_b bei 25°: $1,06 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (SCHMIDT, APPLEMAN, KIRK, *J. biol. Chem.* **81**, 725). — Geschwindigkeit der Reaktion mit salpetriger Säure: DUNN, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **53**, 404. — Hydrochlorid. F: 151° (I.).

4-Amino-butan-carbonsäure-(1), δ-Amino-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_2N = H_2N\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ (H 418; E I 510). *B.* Erscheint im Hundeharn nach Verfütterung der Hydrolysenprodukte von methyliertem Casein (KAPFHAMMER, zit. bei KEIL, *H.* **172**, 310). — Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration bei 20°: THIEL, HORN, *Z. anorg. Ch.* **176**, 410. Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstante k_s bei 25°: $2,04 \times 10^{-11}$, k_b bei 25°: $1,62 \times 10^{-10}$ (potentiometrisch bestimmt) (SCHMIDT, APPLEMAN, KIRK, *J. biol. Chem.* **81**, 725). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 565; *C.* **1927** I, 1902. Geschwindigkeit der Reaktion mit salpetriger Säure: DUNN, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **53**, 404. Reagiert mit Natriumhypochlorit unter Entwicklung von Stickstoff (ENGFELDT, *H.* **121**, 38 Anm.). Gibt bei 48-stdg. Erhitzen mit Chromschwefelsäure ölige Produkte (KARRER, WIDMER, *Helv.* **9**, 888). — Einfluß auf die Wirksamkeit von Urease: HUSA, *Am. Soc.* **48**, 3200. Nach subcutaner Injektion tritt im Hundeharn 4-Amino-butanon-(2) auf (KEIL, *H.* **172**, 311). Verhalten im Organismus des phlorrhizindiabetischen Hundes: CORLEY, *J. biol. Chem.* **70**, 103.

Methylester $C_6H_{13}O_2N = H_2N\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus δ-Amino-n-valeriansäure durch Kochen mit Methanol unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff (ESTERMANN, *Ph. Ch.* [B] **1**, 148). — Nur in Benzol-Lösung erhalten. Dichte und Dielektr.-Konst. von Lösungen in Benzol zwischen 20° und 50°: E. Dipolmoment $\mu\cdot 10^{18}$: 2,7 (verd. Lösung; Benzol).

δ-Methylamino-n-valeriansäure $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ (E I 510). *B.* Bei eintägigem Kochen von N-Methyl-α-piperidon mit konz. Salzsäure (RUZICKA, *Helv.* **4**, 474). — Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 126—127°.

δ-Dimethylamino-n-valeriansäure-hydroxymethylat, Trimethyl-[δ-carboxy-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_8H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus δ-Amino-n-valeriansäure und Dimethylsulfat in barytalkalischer Lösung (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **72**, 178, 181; *C.* **1921** I, 543). — Physiologische Wirkung: A., K. — $C_8H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 165—166°. 100 cm³ der bei Zimmer-gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 1,08 g.

δ-Äthylamino-n-valeriansäure $C_7H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-Äthyl-α-piperidon mit konz. Salzsäure (RUZICKA, *Helv.* **4**, 476). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 138—139°.

dl-Alanyl-[δ-amino-n-valeriansäure] $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$. Wird durch Hefemacerationssaft nicht gespalten (ABDERHALDEN, HARTMANN, *Fermentf.* **9**, 204; *C.* **1927** II, 2551).

1.4-Diamino-butan-carbonsäure-(1), α.δ-**Diamino-n-valeriansäure, Ornithin** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***l(+)-α.δ-Diamino-n-valeriansäure, l(+)-Ornithin*** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 420; E I 510; dort als d-Ornithin bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 304. — Literatur: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 213, 233, 239. — *B.* Durch Erhitzen von l(+)-Arginin-hydrochlorid mit 80%iger Schwefelsäure (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 41). Aus dem durch Kochen von l(+)-Argininnitrat mit Barytwasser erhaltenen Reaktionsprodukt scheidet man das l(+)-Ornithin durch Schütteln mit Salicylaldehyd als Bariumsalz von Salicylidenornithin ab und hydrolysiert mit Salzsäure oder Schwefelsäure (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 298). Aus l(+)-Arginin in der überlebenden Säugetierleber (F., TOMITA, *H.* **128**, 44). — Beim Behandeln mit Natriumpermutit wird Natrium gegen Ornithin ausgetauscht (F., LANG, *H.* **182**, 133). $[\alpha]_D^{18} = +16,5°$ (Wasser; p = 4,6) (B., Z.). — Wird von der überlebenden Leber wahrscheinlich nicht abgebaut (F., RÖTHLER, *H.* **143**, 136). — Über die Fällbarkeit durch Wolframsäure, Kieselwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismutjodid vgl. KIESEL, *H.* **118**, 262. Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizaringelb für sich oder im Gemisch mit anderen Aminosäuren, insbesondere Arginin und mit Dipeptiden: F., MÜLLER, *H.* **171**, 6, 10. Trennung von Arginin durch Adsorption an Natriumpermutit: F., L. — Carbonat. Krystalle (aus Wasser + Alkohol) (K.). — Phosphorwolframat. Einfluß der Konzentrationen von Base, Phosphorwolframsäure und Schwefelsäure und der Ausscheidungsdauer auf die Vollständigkeit der Abscheidung: K. Eine gesättigte Lösung enthält die 0,0485 g Base äquivalente Menge des Salzes in 100 cm³; die entsprechenden

Mengen sind für Wasser + 5% Schwefelsäure 0,0631 g, für Wasser + 5% Schwefelsäure + 5% Phosphorwolframsäure 0,0329 g, für Wasser + 5% Phosphorwolframsäure 0,0188 g (K.).

l(+)-α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure, l(+)-$N^δ$-Guanyl-ornithin, l(+)-Arginin $C_6H_{14}O_2N_4$ = HN:C(NH_2)·NH·$[CH_2]_3$·CH(NH_2)·CO_2H bzw. desmotrope Form (H 420; E I 510; dort als d-Arginin bezeichnet). Literatur: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 245, 315, 327 (Isolierung und Nachweis), 557 (Bestimmung).

Vorkommen, Bildung.

V. In den Pollenkörnern von Pinus silvestris (KIESEL, *H.* **120**, 86). Im Saft der Luzerne (Medicago sativa) (VICKERY, *J. biol. Chem.* **61**, 119). Im Reiskleienextrakt (TSUKIYE, *Bio. Z.* **131**, 130). Im Muskelfleisch der Crustacee Palinurus japonicus (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* 7, 58; *C.* **1925** I, 1091). In Melolontha vulgaris (ACKERMANN, *Z. Biol.* **73**, 320; *C.* **1921** III, 1923). Im wäßr. Extrakt aus Miesmuscheln (Mytilus edulis) (ACKERMANN, *Z. Biol.* **74**, 68; *C.* **1922** III, 561). In den Embryonen des Dornhais (Acanthias vulgaris) (BERLIN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **81**, 89; *C.* **1924** II, 851). Im wäßr. Extrakt von Heringseiern (STEUDEL, TAKAHASHI, *H.* **131**, 102). In der Kuhmilch (HIJIKATA, *J. biol. Chem.* **51**, 165, 167). Im Ochsenhirn (SHIMIZU, *Bio. Z.* **117**, 262). Im Muskelextrakt des Rindes (KOMAROW, *Bio. Z.* **211**, 335, 345). Konnte in der Rindermilz entgegen den Angaben von GULEWITSCH, JOCHELSOHN (*H.* **30**, 533) nicht gefunden werden (HAGIHARA, *H.* **136**, 232). In der menschlichen Galle (TAKAKI, *J. Biochem. Tokyo* **6** [1926], 28; *C.* **1926** II, 780). In den wäßr. Auszügen der Ovarialsubstanz (HEYL, FULLERTON, *J. am. pharm. Assoc.* **15**, 554; *C.* **1926** II, 1540). Im Harn schwangerer Frauen (HONDA, *Ber. Physiol.* **32**, 598; *C.* **1926** I, 2486). Im Harn von Cystinurikern (HOPPE-SEYLER, *Dtsch. Arch. klin. Med.* **154**, 100; *C.* **1927** I, 3100).

H 420, Z. 12 v. u. statt „angekeimten" lies „ungekeimten".

B. Literaturzusammenstellung über die Bildung von l(+)-Arginin bei der Hydrolyse von Proteinen: H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 513. Isolierung aus Hydrolysaten von Gelatine und anderen Proteinen durch Elektrolyse: FOSTER, SCHMIDT, *Am. Soc.* **48**, 1713; *J. biol. Chem.* **56**, 545; COX, KING, BERG, *J. biol. Chem.* **81**, 757, 759; durch Abscheidung als Flavianat: KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 168; FELIX, DIRR, *H.* **176**, 38; PRALT, *J. biol. Chem.* **67**, 351, 353; VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Ch.* **72**, 410; COX, *J. biol. Chem.* **78**, 476; V., *J. biol. Ch.* **132** [1940], 325; durch Abscheidung als Benzyliden-l-arginin: BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 297; **172**, 286. Trennung von Histidin durch fraktionierte Fällung mit wäßr. Silberoxyd-Suspension, zuerst bei p_H: 7,0 (Histidinfraktion), dann in Gegenwart von überschüssigem Bariumhydroxyd (Argininfraktion): VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **75**, 118. Zur Trennung von dl-Arginin wird das Gemisch durch Benzoylieren in die Dibenzoylarginine übergeführt, aus deren salzsaurer Lösung die l(+)-Verbindung auskrystallisiert, während das inakt. Derivat aus der Mutterlauge durch Neutralisieren gewonnen wird (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 36). — *Darstellung* aus Gelatine durch Hydrolyse, Abscheidung als Benzylidenarginin und Zerlegung desselben durch Salzsäure: BRAND, SANDBERG, *Org. Synth.* **12** [New York 1932], S. 4.

Physikalische Eigenschaften; chemisches Verhalten.

Prismen mit 2H_2O (aus Wasser), wasserfreie Tafeln (aus 66%igem Alkohol). Färbt sich bei langsamem Erhitzen von 233° an dunkel und zersetzt sich bei 238°; bei raschem Erhitzen erfolgt Zersetzung bei 244° (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **76**, 701). Das Dihydrat verliert im Vakuum über Ätzkalk 1 H_2O und wird bei 105° wasserfrei (V., L.). Optische Eigenschaften des Dihydrats und der wasserfreien Säure: KEENAN, *J. biol. Chem.* **83**, 137. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Lösungen in Wasser (quantitative Extinktionsmessungen): CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 643, 644; *C.* **1928** II, 622. Wahre elektrolytische Dissoziationskonstante als Base für die erste Stufe K_{B_1} (= k_W/k_s): >1, für die zweite Stufe K_{B_2} (= k_{b_1}): $10^{-4,8}$, als Säure K_S (= k_W/k_b): $10^{-2,5}$ (potentiometrisch bestimmt) (MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **196**, 63; vgl. a. BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152). Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstanten s. in der untenstehenden Tabelle. Umrechnungen

Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstanten:

Temperatur	k_{b_1}	k_{b_2}	k_s	Methode
18°	8,8 × 10^{-6}	6,8 × 10^{-13}	—	potentiometrisch [1])
20°	1,07 × 10^{-5}	1,3 × 10^{-12}	1,4 × 10^{-13}	potentiometrisch [2])
30°	6,64 × 10^{-6}	—	—	potentiometrisch [3])

[1]) HIRSCH, *Bio. Z.* **147**, 466, 467. — [2]) HUNTER, BORSOOK, *Biochem. J.* **18**, 883. — [3]) MORTON, *Soc.* **1928**, 1409.

älterer Werte der Dissoziationskonstanten s. in *Landolt-Börnst.*, 2. Erg.-Bd. [Berlin 1931], S. 1096. Potentiometrische Titration wäßr. Lösungen mit Salzsäure bzw. Natronlauge: HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 451; *C.* **1924** I, 435; vgl. H., *Soc.* **123**, 3300. — Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 21° 15% l(+)-Arginin (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **76**, 701). Adsorption aus wäßr. Lösung durch wasserhaltige Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Fullererde: GRETTIE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 671. Beim Behandeln mit Natriumpermutit wird Natrium gegen Arginin ausgetauscht (FELIX, LANG, *H.* **182**, 128, 133). $[\alpha]_D^{20}$: +12,1° bis 12,2° (Wasser; c = 2) (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 40), +12,9° (Wasser; p = 8) (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **72**, 411), +26,5° (verd. Salzsäure; c = 10) (HUNTER, *J. biol. Chem.* **82**, 735).

Argininhydrochlorid geht beim Erhitzen auf 220° unter Abspaltung von ca. 1 Mol H_2O in ein Anhydrid wahrscheinlich piperidonartiger Struktur über, das nach dem Auflösen in Wasser dl-Argininhydrochlorid liefert; erhitzt man auf 250—260°, so entstehen neben anderen Produkten dl-Arginin und Guanidin; beim Erhitzen in 80%iger Schwefelsäure erhält man dl-Arginin, Guanidin und Ornithin, neben anderen Produkten (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 41). Oxydation durch Einw. von akt. Kohle in wäßr. Lösung bei 40°: FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 130. Geschwindigkeit der Zersetzung durch Natriumhypobromit-Lösung: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 152. Einw. von Natriumsulfid-Lösung: KÜSTER, IRION, *H.* **184**, 236. Das Nitrit zersetzt sich beim Erwärmen in wäßr. Lösung unter Bildung von l(+)-δ-Guanidino-α-oxy-n-valeriansäure und Entwicklung von Stickstoff; die Zersetzung erfolgt rascher bei Zusatz von Mineralsäuren, langsamer bei Zusatz von organischen Säuren (F., MÜLLER, *H.* **174**, 113). Geschwindigkeit der Reaktion mit salpetriger Säure bei 45°: SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **82**, 589. Ammoniak-Entwicklung bei der Einw. von Methylglyoxal in siedendem Wasser: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 209. Einfluß von Argininnitrat auf die Drehung von Fructose bei Zimmertemperatur und neutraler Reaktion: N., KO., *Bio. Z.* **174**, 471. Beim Erhitzen mit 1 Mol Acetanhydrid in Eisessig entsteht l(+)-N^α-Acetyl-arginin (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 287). Bei der Behandlung mit überschüssigem Acetanhydrid erhält man bei gewöhnlicher Temperatur N^α-Acetyl-dl-arginin, in der Siedehitze Triacetyl-anhydro-dl-arginin (Syst. Nr. 3427) (B., KÖSTER, *H.* **159**, 185). Liefert bei längerem Behandeln mit S-Äthyl-isothioharnstoff in Wasser und anschließendem kurzem Erhitzen der mit Salzsäure versetzten Lösung auf dem Wasserbad opt.-akt. 5-Oxo-2-imino-4-[γ-guanidino-propyl]-imidazolidin (Syst. Nr. 3774) (ZERVAS, BERGMANN, *B.* **61**, 1201). Bei der Benzoylierung in neutraler bis 0,1 n-alkalischer Lösung bildet sich N^α-Benzoyl-l-arginin als Hauptprodukt, neben $N^\alpha.N^\delta$-Dibenzoyl-l-arginin; in 0,5 n-alkalischer Lösung entsteht $N^\alpha.N^\delta$-Dibenzoyl-l-arginin als Hauptprodukt (FELIX, MÜLLER, DIRR, *H.* **178**, 198). Liefert mit 1.4-Diacetyl-2.5-dioxo-piperazin in Chloroform + Wasser 2.5-Dioxo-piperazin und l(+)-N^α-Acetyl-arginin (B., DU VIGNEAUD, Z., *B.* **62**, 1911). Bei der Umsetzung seiner wäßr. Lösung mit l-α-Benzamino-β-[1-acetyl-imidazyl-(4 oder 5)]-propionsäure-methylester in Chloroform bei 20° entsteht l(+)-N^α-Acetyl-arginin und Benzoyl-l-histidin-methylester (B., Z., *H.* **175**, 151). Liefert bei der Umsetzung mit 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) in wäßr. Aceton und nachfolgendem Erwärmen des bei 40° und 11 mm erhaltenen Trockenrückstandes auf 50° N^α-[α-Acetamino-cinnamoyl]-l-arginin (Syst. Nr. 1290) (B., Kö., *H.* **167**, 98). Bei der Kondensation mit 2-Methyl-4-[4-acetoxy-benzyliden]-oxazolon-(5) in wäßr. Aceton und nachfolgenden Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in Eisessig bildet sich [O.N-Diacetyl-l-tyrosyl]-l-arginin (B., Z., DU V., *B.* **62**, 1906).

Biochemisches Verhalten.

Das Arginin in Ornithin und Harnstoff spaltende Ferment Arginase findet sich am reichlichsten in der Säugetierleber, ist aber auch in anderen Organen weit verbreitet. So findet sich Arginase z. B. in Vogelnieren, in den Hoden von Säugetieren und Vögeln (EDLBACHER, BONEM, *H.* **145**, 86), im Blut des Menschen, Rinds, Kamels und Schweins (E., KRAUSE, MERZ, *H.* **170**, 68), in malignen Tumoren von Menschen und Säugetieren (E., MERZ, *H.* **171**, 252; vgl. a. FUJIWARA, *H.* **185**, 1). Arginasegehalt verschiedener Organe von Fischen: HUNTER, DAUPHINEE, *Pr. roy. Soc.* [B] **97**, 227; *C.* **1925** I, 851; HUNTER, *J. biol. Chem.* **81**, 505. Von der Arginase in der überlebenden Säugetierleber wird l(+)-Arginin vollständig in l(+)-Ornithin und Harnstoff zerlegt und liefert im Gegensatz zu INOUYE (*H.* **81**, 71) hiebei kein Kreatin (F., TOMITA, *H.*, **128**, 41, 43). Im Pflanzenreich wurde Arginasewirkung beim Mutterkorn, den Keimlingen von Vicia sativa und Trifolium pratense sowie den Früchten von Angelica silvestris festgestellt (KIESEL, *H.* **118**, 267). Arginase wurde ferner nachgewiesen in Aspergillus niger (IWANOFF, *Bio. Z.* **162**, 437), Bac. pyocyaneus, Bac. fluorescens (HINO, *H.* **133**, 103, 111; vgl. KOSSEL, CURTIUS, *H.* **148**, 283), Bac. megatherium, Bac. tumescens (I., *Bio. Z.* **175**, 183) und Proteus vulgaris (MORIZAWA, *Ber. Physiol.* **34**, 764; *C.* **1926** II, 377). Das Optimum der Arginasewirkung liegt bei 38° bei p_H 9,0 (EDLBACHER, SIMONS, *H.* **167**, 79; vgl. E., BONEM, *H.* **145**, 70; HINO, *J. Biochem. Tokyo* **6**, 341; *C.* **1926** II, 2444), bei p_H 9,8 (HUNTER, DAUPHINEE, *Pr. roy. Soc.* [B] **97**, 219 Anm.; vgl. H., MORRALL, *Trans.*

roy. Soc. Canada [3] **76** V, 75; *C.* **1923** III, 1235). Bestimmung von Arginase durch Ermittlung des aus Arginin freigesetzten Harnstoffs mit Hilfe von Urease: EDLBACHER, RÖTHLER, *H.* **148**, 264; E., SIMONS, *H.* **167**, 80; E., KRAUSE, MERZ, *H.* **170**, 69; H., DAUPHINEE, *Pr. roy. Soc.* [B] **97**, 218; *C.* **1925** I, 872. Zusammenfassende Übersichten über Arginase finden sich bei TH. BERSIN in F. F. NORD und R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 590; F. LEUTHARDT in E. BAMANN und K. MYRBÄCK, Methoden der Fermentforschung, Bd. II [Leipzig 1941], S. 1963. — Bei Zusatz von l(+)-Arginin und Cholin zu Gemischen von Gehirn- und Leberbrei oder Muskel- und Leberbrei von Hunden und Ratten wird der Kreatin- und Kreatiningehalt bedeutend erhöht (ABDERHALDEN, BUADZE, *H.* **164**, 301; A., MÖLLER, *H.* **170**, 221).

Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1274. Einfluß auf das Wachstum von Bac. pyocyaneus und die Bildung von Pyocyanin: GORIS, LIOT, *C. r.* **174**, 577. Einfluß auf das Wachstum von Ratten: ROSE, COX, *J. biol. Chem.* **61**, 749, 755. Einfluß einer Verfütterung von Arginin auf die Kreatinausscheidung: GROSS, STEENBOCK, *J. biol. Chem.* **47**, 36; GYÖRGY, THANNHAUSER, *H.* **180**, 293; HYDE, ROSE, *J. biol. Chem.* **84**, 538. Spezifisch-dynamische Wirkung beim Hund: RAPPORT, BEARD, *J. biol. Chem.* **80**, 423. Biologische Wertigkeit als Nahrungsbestandteil: ABDERHALDEN, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 217, 221, 225; *C.* **1922** III, 1234.

Analytisches.

Arginin gibt in der Siedehitze positive Farbreaktionen mit Pikrinsäure und 1.3-Dinitrobenzol (BRAND, SANDBERG, *J. biol. Chem.* **70**, 390). Mit 10%iger Quecksilber(II)-sulfat-Lösung in 5%iger Schwefelsäure entsteht ein in 5%iger und 20%iger Schwefelsäure unlöslicher Niederschlag (DEMIANOWSKI, *H.* **132**, 125). Wird durch Quecksilber(II)-acetat und Natriumcarbonat in Wasser nahezu quantitativ gefällt (NAGELSCHMIDT, *Bio. Z.* **186**, 323). Colorimetrische Bestimmung in Proteinen mittels der bei der Einw. von Natriumhypochlorit und α-Naphthol in alkalischer Lösung auftretenden roten Färbung: SAKAGUCHI, *J. Biochem. Tokyo* **5**, 25, 134, 140; *C.* **1925** II, 1547; **1926** I, 1419; vgl. indessen FÜRTH, DEUTSCHBERGER, *Bio. Z.* **186**, 151. Zur Bestimmung nach VAN SLYKE (*J. biol. Chem.* **10**, 25) vgl. GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665; PLIMMER, *Biochem. J.* **10**, 116; PL., ROSEDALE, *Biochem. J.* **19**, 1005, 1015; DAVIES, *Biochem. J.* **21**, 820; HUNTER, *J. biol. Chem.* **82**, 734; HAMILTON, Mitarb., *Am. Soc.* **45**, 876; HA., NEVENS, GRINDLEY, *J. biol. Chem.* **48**, 251. Zur quantitativen Bestimmung in sehr kleinen Mengen Protein nach VAN SLYKE vgl. NARAYANA, SREENIVASAYA, *Biochem. J.* **22**, 1135. Direkte Bestimmung in Protein-Hydrolysaten durch Kochen mit 40%iger Natronlauge ohne vorherige Phosphorwolframsäurefällung: PL., R., *Biochem. J.* **19**, 1020. Bestimmung in Eiweiß-Hydrolysaten nach KOSSEL: R., *Biochem. J.* **22**, 826, 828. Bestimmung als Flavianat: KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 168; K., STAUDT, *H.* **156**, 270; **170**, 96; VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **76**, 707, 718; YAMADA, *J. agric. chem. Soc. Japan* **2**, 39; *C.* **1929** I, 503. Potentiometrische Titration mit Salzsäure unter Verwendung einer Chinhydron-Elektrode: HARRIS, *Soc.* **123**, 3300. Titrimetrische Bestimmung des Hydrochlorids mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure und Aceton bei Gegenwart von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Naphthylrot) als Indikator: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49. Alkalimetrische Bestimmung in 90%igem Alkohol in Gegenwart von Phenolphthalein oder Thymolphthalein nach vorheriger Neutralisation der wäßr. Lösung mit Salzsäure: WALDSCHMIDT-LEITZ, SCHÄFFNER, GRASSMANN, *H.* **156**, 89; FELIX, HARTENECK, *H.* **157**, 89; vgl. a. FOREMAN, *Biochem. J.* **14**, 462, 468; HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 506, 513; *C.* **1924** I, 1421. Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizaringelb für sich oder im Gemisch mit anderen Aminosäuren und mit Dipeptiden: FE., MÜLLER, *H.* **171**, 4, 6, 8. Bestimmung durch Spaltung mit Arginase: BONOT, CAHN, *Bl. Soc. Chim. biol.* **9**, 1009; *C.* **1928** I, 1075; vgl. a. IWANOFF, *Bio. Z.* **162**, 432; durch Spaltung mit Arginase und anschließende Bestimmung des Harnstoffs als Dixanthylharnstoff: BONOT, CAHN, *C. r.* **184**, 246. Zur Bestimmung durch Messung des bei aufeinanderfolgender Einw. von Arginase und Urease freiwerdenden Ammoniaks vgl. HUNTER, DAUPHINEE, *J. biol. Chem.* **85**, 627. Trennung von Ornithin durch Adsorption an Natriumpermutit: FE., LANG, *H.* **182**, 130, 136. Zur Trennung von Histidin mit Silbernitrat und Barytwasser nach KOSSEL, KUTSCHER (*H.* **31**, 171) vgl. K., EDLBACHER, *H.* **110**, 242; vgl. a. VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **68**, 226; **72**, 405. Bestimmung neben Lysin und Histidin: KO., SCHENCK, *H.* **173**, 304; V. L., *J. biol. Chem.* **76**, 708, 711; **83**, 530, 532.

Salze des l(+)-Arginins.

$C_6H_{14}O_2N_4 + HCl$. Täfelchen (v. LIPPMANN, *B.* **57**, 256); Krystalle (aus 70%igem Alkohol + Äther) (HUNTER, *J. biol. Chem.* **82**, 735); Prismen (aus Alkohol) (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 40). Sintert bei 218°, wird bei 225° wieder fest und zersetzt sich bei 235° (unkorr.) (F., D.). F: 219° (korr.); verfestigt sich bei weiterem Erhitzen und zersetzt sich dann bei 230° (H.); F: 222°

(korr.) (COX, KING, BERG, *J. biol. Chem.* **81**, 764). $[\alpha]_D^{20}$: +11,3° (Wasser; c = 5) (v. L.), +12,2° (Wasser; c = 2) (F., D.), +21,9° (verd. Salzsäure; c = 12) (H.). — $C_6H_{14}O_2N_4$ + HCl + H_2O. Das Monohydrat von GULEWITSCH (*H.* **27**, 186) und von HEDIN (*H.* **21**, 156) ist wahrscheinlich ein Gemisch mit dl-Arginin-monohydrochlorid (F., D.). — $C_6H_{14}O_2N_4$ + HNO_2. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei 160° (F., MÜLLER, *H.* **174**, 113). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$ = +13°. Gibt die Ninhydrin-Reaktion und Reaktionen auf salpetrige Säure. Zum Verhalten bei der Titration in Gegenwart von Formaldehyd oder von Alkohol und bei der Aminogruppen-Bestimmung nach VAN SLYKE vgl. F., M. — $C_6H_{14}O_2N_4$ + HNO_3 + 0,5 H_2O. Nadeln. F: 125° (v. LIPPMANN, *B.* **57**, 256), 126° (WIELAND, ALLES, *B.* **55**, 1797), 128—131° (unkorr.) (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 294). Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol (v. L.) und Äther (W., A.), leicht in heißem Wasser und Alkohol (v. L.). $[\alpha]_D^{19}$: +10,1° (B., Z.); $[\alpha]_D^{20}$: +10,0° (c = 3) (v. L.). Adsorption an Calciumpermutit: UNGERER, *Koll.-Z.* **36**, 231; *C.* **1925** II, 274. Verbraucht in 91%igem Alkohol gegen Phenolphthalein 1 Mol Natronlauge (B., KÖSTER, *H.* **167**, 106 Anm. 2). — Carbonat. Krystalle (PRATT, *J. biol. Chem.* **67**, 355). — $C_6H_{14}O_2N_4$ + $Cu(NO_3)_2$ + 3 H_2O. F: 112° (KEIL, *B.* **59**, 2013). — Monopikrat $C_6H_{14}O_2N_4$ + $C_6H_3O_7N_3$ + 2 H_2O. Verliert das Krystallwasser beim Aufbewahren an der Luft (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 41). Schmilzt unter Zersetzung bei 205° (MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **196**, 53), 205—206° (F., D.), scharf getrocknet bei 217° (F., D.); zersetzt sich bei 217—218° (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Ch.* **72**, 410). — Hydrochlorid-Pikrat. Sintert bei 160°, zersetzt sich bei 190° (unkorr.) (F., D.). — Dipikrat $C_6H_{14}O_2N_4$ + 2 $C_6H_3O_7N_3$ (bei 100° unter 0,03 mm Druck). Schmilzt bzw. sintert gegen 160° und zersetzt sich gegen 200° (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* **124**, 100). — Monoflavianat $C_6H_{14}O_2N_4$ + $C_{10}H_6O_8N_2S$. Orangegelbe Blättchen. Bräunt sich bei 258—260° (KOSSEL, GROSS, *H.* **135**, 168; vgl. a. F., D., *H.* **176**, 39). 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 7,5° 0,0118 g, bei 24° 0,02 g (VICKERY, *J. biol. Ch.* **132** [1940], 336), bei 19° 0,0177 g (K., G.). Die Löslichkeit in 96%igem Alkohol beträgt bei 19° 0,002% (K., G.). — Diflavianat $C_6H_{14}O_2N_4$ + 2 $C_{10}H_6O_8N_2S$. Blaßgelbe Nadeln. Sintert gegen 160° (COX, *J. biol. Ch.* **78**, 478; V.; vgl. a. MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **196**, 55), zersetzt sich gegen 220° (V.). Schwerer löslich als das Monoflavianat (V.). Verliert beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol Flaviansäure (V.). — Monopikrolonat $C_6H_{14}O_2N_4$ + $C_{10}H_8O_5N_4$ + H_2O. Nadeln (WIELAND, ALLES, *B.* **55**, 1797). Schmilzt unter Zersetzung bei 230° (W., A.), 234° (LEAVENWORTH, WAKEMAN, OSBORNE, *J. biol. Chem.* **58**, 212), 235° (M., L.), 237,5° (unkorr.; in auf 200° vorgewärmtem Bad) (PRATT, *J. biol. Chem.* **67**, 355). — Dipikrolonat $C_6H_{14}O_2N_4$ + 2 $C_{10}H_8O_5N_4$ (LÜERS, NOWAK, *Bio. Z.* **154**, 318).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus l(+)-Arginin.

Benzyliden-l-arginin $C_{13}H_{18}O_2N_4$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf l(+)-Argininnitrat in Natronlauge (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 290). — Blättchen mit 1 H_2O. Sintert gegen 200° und schmilzt bei 204—205° (korr.). Löslich in heißem Wasser und in benzaldehydhaltigem Methanol; unlöslich in wäßr. Alkalien, löslich in Säuren unter Spaltung.

Dibenzoyl-l-arginin $C_{20}H_{22}O_4N_4$. Dibenzoyl-l(+)-arginin von GULEWITSCH (*H.* **27**, 209; H 423) wird von FELIX, DIRR (*H.* **176**, 30) als $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 920) erkannt.

Salicyliden-l-arginin $C_{13}H_{18}O_3N_4$. *B.* Aus l(+)-Arginin und Salicylaldehyd in Alkohol (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 291). — Hellgelbe Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 211° (korr.). Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in viel Wasser und in verd. Alkalien. — 4 $C_{13}H_{18}O_3N_4$ + $NaNO_3$ + 12 oder 13 H_2O. *B.* Aus l(+)-Argininnitrat und Salicylaldehyd mit der zur Bindung der Salpetersäure nötigen Menge Natronlauge (B., Z.). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-[δ-Amino-δ-carboxy-butyl]-N'-[ζ-carboxy-önanthoyl]-guanidin, Korksäure-mono-[ω-(δ-amino-δ-carboxy-butyl)-guanidid], „Suberylarginin" $C_{14}H_{26}O_5N_4$ = $HO_2C\cdot [CH_2]_6\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Bei der Spaltung von Bufotoxin mit schwacher wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WIELAND, ALLES, *B.* **55**, 1795). — Leicht löslich in Wasser. — Wird durch starke wäßrige Salzsäure in Korksäure und Arginin zerlegt. Wird durch Phosphorwolframsäure vollständig gefällt.

l(+)-Arginin-N-[α-propionsäure], Octopin $C_9H_{18}O_4N_4$ = $HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. AKASI, *J. Biochem. Tokyo* **25** [1937], 283; *C.* **1938** I, 1133; MOORE, WILSON, *J. biol. Chem.* **119** [1937], 573, 585. — *V.* In Octopus octopodia (MORIZAWA, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **9**, 290; *C.* **1928** II, 2479). — Dreht in salzsaurer Lösung stark nach rechts (MOR.). Die freie Base reagiert gegen Lackmus stark alkalisch (MOR.). — Wird durch Phosphorwolframsäure, Silbernitrat + Barytwasser, ammoniakalische Silber-Lösung und Quecksilber(II)-chlorid + Baryt-

wasser gefällt (MOR.). — Pikrat $C_9H_{18}O_4N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 225° (MOR.). — Pikrolonat $C_9H_{18}O_4N_4 + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nadeln. F: 234° (MOR.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

l(+)-N$^{\omega}$-Nitro-arginin $C_6H_{13}O_4N_5 = O_2N \cdot N{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (E I 512). F: 258° (unkorr.) (FELIX, MÜLLER, DIRR, *H.* **178**, 196). — Wird von Arginase nicht gespalten.

l(+)-Argininphosphorsäure $C_6H_{15}O_5N_4P = H_2O_3P \cdot NH \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *V.* In den Muskeln von Crustaceen (MEYERHOF, LOHMANN, *Bio. Z.* **196**, 23, 25, 38; *Naturwiss.* **16**, 47; *C.* **1928** I, 1674), von Echinodermen, Mollusken, Würmern, Muscheln (Pecten Jacobaeus, Pecten opercularis) und von Holothuria tubulosa (Seegurke) (M., *Arch. Sci. biol.* **12**, 539; *C.* **1929** I, 2203). — Zur *Bildung* im Muskelextrakt bei alkal. Reaktion vgl. M., L., *Bio. Z.* **196**, 42. Zur *Darstellung* aus Crustaceen-Muskulatur vgl. M., L., *Bio. Z.* **196**, 50. — $[\alpha]_D^{18}$: +5° (Bariumsalz in der äquivalenten Menge Salzsäure; c = 0,7) (M., L., *Bio. Z.* **196**, 53). Wahre elektrolytische Dissoziationskonstante als Säure für die erste Stufe K_{S_1} (= k_W/k_b): $10^{-4,6}$, für die zweite Stufe K_{S_2} (= k_{s_1}): $10^{-9,6}$; als Base K_B (= k_W/k_s): $10^{-2,8}$ (potentiometrisch bestimmt) (M., L., *Bio. Z.* **196**, 67). — Einfluß des p_H auf die Geschwindigkeit der Abspaltung von Phosphorsäure durch Säuren: M., L., *Bio. Z.* **196**, 24; *Naturwiss.* **16**, 47; *C.* **1928** I, 1674. Verzögernder Einfluß von Molybdat auf die Geschwindigkeit der Spaltung durch Säuren: M., L., *Bio. Z.* **196**, 24. Wärmetönung bei der Spaltung durch Salzsäure: M., L., *Bio. Z.* **196**, 59. — Verhalten gegen Muskelenzyme: M., L., *Bio. Z.* **196**, 40. Wird von Arginase nicht gespalten (M., L., *Bio. Z.* **196**, 44, 54). Argininphosphorsäure spielt als „Crustaceen-Phosphagen" im Muskel der Wirbellosen die gleiche Rolle wie Kreatinphosphorsäure beim Wirbeltier; die enzymatische Spaltung erfolgt nur in Gegenwart von Adenosindiphosphorsäure, die dabei in Adenylpyrophosphorsäure übergeführt wird (K. LOHMANN, *Bio. Z.* **282** [1935], 109 und in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, 2. Aufl., Ergw. Bd. III [Jena 1936], S. 366). Zur Existenz eines spezifischen phosphagenspaltenden Ferments „Phosphaminase" vgl. A. SCHÄFFNER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, 2. Bd. [Leipzig 1941], S. 1977. — $Ba(C_6H_{14}O_5N_4P)_2 + 2H_2O$ (bei 80° im Vakuum über P_2O_5). $[\alpha]_D^{18}$: +2° (Wasser; c = 0,9) (M., L., *Bio. Z.* **196**, 53).

[l-Arginin]-methylester $C_7H_{16}O_2N_4 = HN{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 423). Liefert beim Aufbewahren bei ca. 5° dl-α.δ-Bis-guanidino-n-valeriansäure-anhydrid (Syst. Nr. 3774) und andere Produkte, die beim nachfolgendem Schütteln mit Benzoylchlorid und 33%iger Natronlauge unter Eiskühlung l(+)-Ornithursäure und Dibenzoyl-l-arginin ergeben (ZERVAS, BERGMANN, *B.* **61**, 1199). — Das Hydrochlorid wird durch Arginase bei p_H 5,6 nicht gespalten (EDLBACHER, BONEM, *H.* **145**, 81).

l(+)-N$^{\alpha}$-Acetyl-arginin $C_8H_{16}O_3N_4 = HN{:}C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Arginin durch Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Acetanhydrid in Eisessig auf dem Wasserbad (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 287). Aus l(+)-Arginin und 1.4-Diacetyl-2.5-dioxo-piperazin in Chloroform + Wasser (B., DU VIGNEAUD, Z., *B.* **62**, 1911). — Tafeln oder Prismen mit $2H_2O$ (aus Wasser + Aceton). Sintert von ca. 114° ab und schmilzt teilweise bei 120°; schmilzt wasserfrei bei 270° (korr.; Zers.) (B., Z., *Bio. Z.* **203**, 287). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln (B., Z.). $[\alpha]_D^{22}$: +9,1°; $[\alpha]_D^{22}$: +9,8° (Wasser; p = 3,3) (B., DU V., Z.). — Wird durch Behandeln mit 1 Mol Acetanhydrid in Eisessig bei 90° racemisiert (B., Z.).

b) ***Inakt. α.δ-Diamino-n-valeriansäure, dl-Ornithin*** $C_5H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 424; E I 512). *B.* Durch Kochen von dl-3-Acetamino-piperidon-(2) mit 1n-Salzsäure (BERGMANN, KÖSTER, *H.* **159**, 188) sowie von 3-Benzamino-piperidon-(2) mit 15%iger Salzsäure (FELIX, DIRR, *H.* **176**; 38). Aus l(+)-Arginin durch Proteus vulgaris unter bestimmten Bedingungen (MORIZAWA, *Ber. Physiol.* **34**, 764; *C.* **1926** II, 777). — Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25° als Säure k_S: $1,74 \times 10^{-11}$; als Base für die erste Stufe k_{b_1}: $4,46 \times 10^{-6}$, für die zweite Stufe k_{b_2}: $8,70 \times 10^{-13}$ (potentiometrisch bestimmt) (SCHMIDT, KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **81**, 249). — Zur Stickstoffabspaltung bei der Einw. von salpetriger Säure bei 14—16° vgl. PLIMMER, *Biochem. J.* **18**, 107. — $C_5H_{12}O_2N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich bei 230° (unkorr.) (F., D.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Dipikrat $C_5H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 203° (korr.) (B., K.).

Inakt. α-Amino-δ-methylamino-n-valeriansäure, N$^{\delta}$-Methyl-dl-ornithin $C_6H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Bishydrochlorid entsteht neben 1-Methyl-3-amino-piperidon-(2) beim Kochen von N$^{\delta}$-Methyl-N$^{\alpha}$-benzoyl-dl-ornithin mit 20%iger Salzsäure unter Einleiten von Kohlendioxyd (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* **124**, 88). — Das Bishydrochlorid gibt beim Sättigen mit Chlorwasserstoff in Methanol 1-Methyl-3-amino-piperidon-(2). Gibt in konz. Lösung mit Kaliumwismutjodid keine Fällung, ebensowenig mit Neßlers Reagens und Sublimat + Natronlauge; Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure erzeugen Fällungen. — Monohydrochlorid.

B. Aus dem Bishydrochlorid durch Behandeln mit Silbercarbonat und Versetzen mit der berechneten Menge Salzsäure (TH., K., F.). Pulver. Zersetzt sich bei 215—225°. — $C_6H_{14}O_3N_2$ + 2HCl (im Vakuum getrocknet). Nadeln. F: 157° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther und Aceton. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Kongo sauer. — $C_6H_{14}O_3N_2 + H_2PtCl_6$. Braune Krystalle (aus Salzsäure). F: 206° (unkorr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure.

Inakt. α.δ-Bis-[α-brom-isocaproyl]-[α.δ-diamino-n-valeriansäure], Bis-[α-brom-isocaproyl]-dl-ornithin $C_{17}H_{30}O_4N_2Br_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Ornithin und dl-α-Brom-isocaproylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, SICKEL, *Ferment*. **10**, 189; *C.* **1929** I, 2316). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 126—128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Inakt. δ-Amino-α-guanidino-n-valeriansäure, $N^α$-Guanyl-dl-ornithin, dl-Isoarginin $C_6H_{14}O_2N_4$ = $H_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$. *B.* Beim Behandeln von 5-Oxo-2-imino-4-[γ-amino-propyl]-imidazolidin mit 1 n-Natronlauge bei 40° (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **180**, 81). — Sirup. Zieht aus der Luft rasch Kohlensäure und Wasser an. Reagiert stark alkalisch. — Beständig gegen Arginase aus Hundeleber. — Gibt mit Phosphorwolframsäure einen unlöslichen Niederschlag, mit Neßlers Reagens eine weiße Fällung. — Pikrat $C_6H_{14}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln oder Stäbchen. Zeigt bei ca. 212° eine erste, bei ca. 305° eine zweite Zersetzung.

Inakt. α-Amino-δ-guanidino-n-valeriansäure, $N^δ$-Guanyl-dl-ornithin, dl-Arginin $C_6H_{14}O_2N_4$ = $HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (H 424; E I 512). *B.* Findet sich im Hydrolysat von Gelatine nach 8-stdg. Kochen mit ca. 33%iger Schwefelsäure (GULEWITSCH, *H.* **130**, 153, 155). Das Hydrochlorid entsteht aus l(+)-Arginin-hydrochlorid durch Erhitzen im Ölbad bis zum Sintern (FELIX, DIRR, *H.* **176**, 41). Aus l(+)-Arginin durch 3-stdg. Schütteln mit Acetanhydrid und nachfolgende Spaltung des gebildeten Monoacetyl-dl-arginins mit 2 n-Salzsäure (BERGMANN, KÖSTER, *H.* **159**, 185). Aus l(+)-Arginin durch Proteus vulgaris (MORIZAWA, *Ber. Physiol.* **34**, 764; *C.* **1926** II, 777). — Oxydation durch Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 5; durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Chlorogensäure: OPARIN, *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 542; *C.* **1925** II, 728. Einw. von salpetriger Säure in Gegenwart von Eisessig oder von verd. Salzsäure verschiedener Konzentration auf Arginincarbonat in Abhängigkeit von der Zeit: PLIMMER, *Soc.* **127**, 2656, 2658; *Biochem. J.* **18**, 108. Liefert mit dl-2-Methyl-4-benzyl-oxazolon-(5) scheinbar amorphes, inakt. $N^α$-[N-Acetyl-phenylalanyl]-arginin, das durch Behandlung mit Acetanhydrid in das bei 216° schmelzende krystallisierte Präparat gleicher Konstitution übergeht (B., Kö., *H.* **167**, 95). — Wird durch Bac. pyocyaneus gespalten (HINO, *H.* **133**, 109; KOSSEL, CURTIUS, *H.* **148**, 283). Wird in der überlebenden Leber in Harnstoff und Ornithin zerlegt, wobei auch die d(−)-Form angegriffen wird (FELIX, MORINAKA, *H.* **132**, 158). — $C_6H_{14}O_2N_4$ + HCl. Sintert bei 200°, zersetzt sich bei 230° (unkorr.) (F., DIRR, *H.* **176**, 41). Ist hygroskopisch und nimmt leicht 1 Mol Krystallwasser auf. — $C_6H_{14}O_2N_4 + HNO_3$. Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 222° (Zers.) (GULEWITSCH, *H.* **130**, 155). — $2C_6H_{14}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + 1{,}25 H_2O$. Blaue Nadeln (aus Wasser). F: 227° (korr.; Zers.) (GU.). — Monopikrat. Zersetzt sich bei 223° (unkorr.) (F., D.). — Dipikrat. Wasserfreie Krystalle. Zersetzt sich bei 196° (unkorr.) (F., D.). — Hydrochlorid-pikrat. Zersetzt sich bei 196° (unkorr.) F., D.).

Benzyliden-dl-arginin $C_{13}H_{18}O_2N_4$. *B.* Beim Schütteln von dl-Argininnitrat in Natronlauge mit Benzaldehyd (BERGMANN, KÖSTER, *H.* **159**, 186). — F: 199° (korr.).

$N^α$-Methyl-dl-arginin $C_7H_{16}O_2N_4$ = $HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von $N^α$-p-Toluolsulfonyl-$N^α$-methyl-dl-arginin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 85° (STEIB, *H.* **155**, 288). — Wird von Arginase nicht gespalten. — Wird aus mineralsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure, aus barytalkalischer durch Silbersalze niedergeschlagen. — $C_7H_{16}O_2N_4 + HNO_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 192°. — $2C_7H_{16}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle (aus Wasser). Löst sich bei 19° in 16,5 Tln. Wasser. Geht beim Verrühren mit absol. Alkohol in die violette, wasserfreie Form über, die sich bei 228—229° zersetzt. — Flavianat $C_7H_{16}O_2N_4 + C_{10}H_6O_8N_2S$. Zersetzt sich bei 245—248°.

$N^δ$-Methyl-dl-arginin $C_7H_{16}O_2N_4$ = $HN:C(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Bishydrochlorid entsteht beim Kochen von $N^δ$-Methyl-$N^α$-benzoyl-dl-arginin mit 20%iger Salzsäure (THOMAS, KAPFHAMMER, FLASCHENTRÄGER, *H.* **124**, 96). — Das Bishydrochlorid gibt mit Phosphorwolframsäure oder Phosphormolybdänsäure eine Fällung. Mit Kaliumwismutjodid entsteht eine Fällung von kupferfarbenen, im durchfallenden Licht fuchsinroten Tafeln. — $C_7H_{16}O_2N_4$ + 2HCl. Nadeln. Erweicht bei 210° und zersetzt sich bei 215°. — $C_7H_{16}O_2N_4 + 2HNO_3$. *B.* Aus dem Bishydrochlorid durch Umsetzung mit Silbernitrat. Tafeln und Prismen. F: 153°. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Leicht

löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in kalter verdünnter Salpetersäure. — $2C_7H_{16}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2$. Dunkelblaue, krystallwasserhaltige Nadeln. Gibt im Vakuum über Phosphorpentoxyd oder beim Behandeln mit Alkohol oder Äther das Krystallwasser unter Violettfärbung ab. Zersetzt sich wasserfrei bei ca. 250°. — Monopikrat $C_7H_{16}O_2N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Beginnt bei ca. 200° zu erweichen und zersetzt sich bei 207—209°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in siedendem Methanol und Alkohol. — Dipikrat $C_7H_{15}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$ (bei 100° im Hochvakuum). Beginnt bei ca. 145° zu sintern, schmilzt von 155° an und zersetzt sich bei ca. 168°.

N^{α}-Acetyl-dl-arginin $C_8H_{16}O_3N_4 = HN{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Schütteln von l(+)-Arginin mit Acetanhydrid (BERGMANN, KÖSTER, *H.* **159**, 185). — Nadeln mit $2H_2O$. Schmelzpunkt (der lufttrocknen Substanz): ca. 266° (korr.; unter Gasentwicklung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Methanol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol (unter teilweiser Abgabe des Krystallwassers), fast unlöslich in Aceton, Essigester, kaltem Acetanhydrid und Chloroform. — Liefert bei der Hydrolyse dl-Arginin.

[GOTTFRIED]

2. ***Aminoderivate der Butan-carbonsäure-(2)*** $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

2-Amino-butan-carbonsäure-(2), α-Amino-α-methyl-buttersäure, α-Amino-methyläthylessigsäure, Isovalin $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-methyläthylessigsäure, d-Isovalin*** (E I 513). Zur Konfiguration vgl. SOBOTKA, HOLZMAN, KAHN, *Am. Soc.* **54** [1932], 4698. — $[\alpha]_D^{25}$: +10,7° (Wasser; p = 9) (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 292); $[\alpha]_D^{25}$: + 8,5° (36%ige Salzsäure; c = 3) (LEVENE, STEIGER, *J. biol. Chem.* **76**, 307). Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100° und einstündigen Kochen mit 2,5 n-Salzsäure kaum racemisiert (B., Z.).

In alkalischer Lösung rechtsdrehende α-Formamino-methyläthylessigsäure, Formyl-d-isovalin $C_6H_{11}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH\cdot CHO)\cdot CO_2H$ (E I 513). *B.* Zur Bildung durch Spaltung der inakt. Form (E I 4, 513) mit Hilfe von Brucin vgl. LEVENE, STEIGER, *J. biol. Chem.* **76**, 305.

Chloracetyl-[d-α-amino-methyläthylessigsäure], Chloracetyl-d-isovalin $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Formyl-d-isovalin mit 10%iger Bromwasserstoffsäure, Neutralisieren des im Vakuum zur Trockne gedampften Reaktionsgemisches mit 2 n-Natronlauge bei 0° und nachfolgendes Behandeln mit Chloracetylchlorid und 5 n-Natronlauge (LEVENE, STEIGER, *J. biol. Chem.* **76**, 305).

Glycyl-d-isovalin $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-tägigem Aufbewahren von Chloracetyl-d-isovalin mit der 10-fachen Gewichtsmenge Ammoniak (D: 0,9) (LEVENE, STEIGER, *J. biol. Chem.* **76**, 306). — $[\alpha]_D^{25}$: +1,7° (Wasser; c = 2) (L., ST.). Optische Drehung einer 0,1 n-Lösung bei 25° im Bereich p_H —0,8 bis p_H +14,2: L., Mitarb., *J. biol. Chem.* **81**, 695. Wird durch 0,1 n-Natronlauge in pyridinhaltiger wäßriger Lösung nicht racemisiert (L., ST.). — Wird durch Darm-Erepsin nicht gespalten (L., BASS, ST., *J. biol. Chem.* **81**, 228).

b) ***Linksdrehende α-Amino-methyläthylessigsäure, l-Isovalin*** (H 425; E I 513). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei ca. 300° (KURONO, *Bio. Z.* **134**, 428). $[\alpha]_D^{20}$: —7,8° (Wasser; c = 2). — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$. Tiefblaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c) ***Inakt. α-Amino-methyläthylessigsäure, dl-Isovalin*** $C_5H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 425; E I 513). *B.* Bei längerem Erwärmen von Methyläthylketon mit Kaliumcyanid, Ammoniumchlorid und Ammoniak in verd. Alkohol auf 50—60° im geschlossenen Gefäß und Verseifen des entstandenen Nitrils mit Salzsäure (LEVENE, STEIGER, *J. biol. Chem.* **76**, 303; vgl. KURONO, *Bio. Z.* **134**, 427). — Krystalle mit $1H_2O$. Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 305° (K.). — Einfluß auf die Wirksamkeit von Urease: HUSA, *Am. Soc.* **48**, 3200.

Inakt. α-Amino-methyläthylacetonitril, dl-Isovalinnitril $C_5H_{10}N_2 = C_2H_5\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CN$. *B.* Durch Umsetzung von Methyläthylketon mit Natriumcyanid und Ammoniumsulfat oder -chlorid in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 249; GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1426; vgl. a. KURONO, *Bio. Z.* **134**, 427; LEVENE, STEIGER, *J. biol. Chem.* **76**, 303). — Öl. Kp_{14}: 68°; Kp_{20}: 72°; D: ca. 0,9 (B., SL.). — $C_5H_{10}N_2 + HCl$. Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 110—115°. Leicht löslich in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (B., SL.).

Inakt. α-Dimethylamino-α-methyl-butyronitril, α-Dimethylamino-methyläthylacetonitril, Dimethyl-dl-isovalin-nitril $C_7H_{14}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CN$ (H 426). *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol salzsaurem Dimethylamin und 1 Mol Methyläthyl-

keton unter starkem Rühren mit 1 Mol gesättigter Kaliumcyanid-Lösung (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 262; *C.* **1926** I, 875). — Kp_{15}: 76—77°. — Bei der Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser entstehen Diphenyl, 2-Dimethylamino-2-phenyl-butan und ein nicht näher untersuchtes basisches Produkt (vielleicht 3.4-Bis-dimethylamino-3.4-dimethyl-hexan). Bei analoger Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid erhält man 3-Dimethylamino-3-methyl-pentan und geringe Mengen eines basischen Produkts vom Kp_{769}: 171—175°, das vielleicht 3.4-Bis-dimethylamino-3.4-dimethyl-hexan darstellt, sowie weitere nicht näher untersuchte Produkte.

Inakt. α-Ureido-α-methyl-butyronitril, α-Ureido-methyläthylacetonitril $C_6H_{11}ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf α-Amino-methyläthylacetonitril-hydrochlorid in wäßr. Lösung (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 249). — Prismen (aus Methanol oder Alkohol). F: 142—143° (korr.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther.

3. ***Aminoderivate der 2-Methyl-propan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Amino-2-methyl-propan-carbonsäure-(1)-äthylester, β-Amino-isovaleriansäure-äthylester $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 426). *B.* Bei sehr langer Einw. von flüssigem Ammoniak auf β.β-Dimethyl-acrylsäure-äthylester im Einschmelzrohr bei Zimmertemperatur (PHILIPPI, GALTER, *M.* **51**, 262).

β-Methylamino-isovaleriansäure-äthylester $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben β-Methylamino-isovaleriansäure-methylamid und anderen Produkten aus β.β-Dimethyl-acrylsäure-äthylester und überschüssigem wasserfreiem Methylamin bei 8-stdg. Erwärmen im Rohr auf 65—70° (PHILIPPI, GALTER, *M.* **51**, 262). — Aminartig riechendes Öl. Kp_{11}: 71,5—72°; Kp_{14}: 74,5—75,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

β-Methylamino-isovaleriansäure-methylamid $C_7H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt bei 8-stdg. Erwärmen von β.β-Dimethyl-acrylsäure-äthylester mit überschüssigem wasserfreiem Methylamin im Rohr auf 65—70° (PHILIPPI, GALTER, *M.* **51**, 262). — Zähflüssiges, hygroskopisches Öl von stark basischem Charakter. Kp_{15}: 138—140°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

β-[α-Carboxy-isopropylamino]-isovaleriansäure, Imino-[α-isobuttersäure]-[β-isovaleriansäure], Iminodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}O_4N = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 426). *B.* Aus 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin-carbonsäure-(4) (Syst. Nr. 3323) sowie aus den Verbindungen $HN{<}{\scriptsize\begin{matrix}C(CH_3)_2 \cdot CH_2\\C(CH_3)_2 \cdot CH_2\end{matrix}}{>}C{\overset{O}{\text{———}}}C{<}{\scriptsize\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}}$ und $HN{<}{\scriptsize\begin{matrix}C(CH_3)_2CH_2\\C(CH_3)_2CH_2\end{matrix}}{>}C{\overset{O}{\text{———}}}C{<}{\scriptsize\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}}$ (Syst. Nr. 4191) durch Kochen mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure (ORTHNER, *A.* **459**, 232, 233).

Diäthylester $C_{13}H_{25}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{13}: 131° (ORTHNER, *A.* **459**, 232). — Pikrat $C_{13}H_{25}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Täfelchen (aus Alkohol + Äther). F: 127—128°.

1-Amino-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), α-Amino-isovaleriansäure, Valin $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-isovaleriansäure, l(+)-Valin*** (H 427; E I 513; dort als d-Valin bezeichnet). Zur Bezeichnung der natürlich vorkommenden, früher d-Valin genannten Form als l(+)-Valin vgl. KARRER, SCHNEIDER, *Helv.* **13** [1930], 1282; K., VAN DER SLUYS VEER, *Helv.* **15** [1932], 746. — *V.* Im Harz von Hevea brasiliensis (WHITBY, DOLID, YORSTON, *Soc.* **1926**, 1451). Im Preßsaft der Luzerne (VICKERY, *J. biol. Chem.* **65**, 659, 663). Im Ochsenhirn (SHIMIZU, *Bio. Z.* **117**, 260, 262). Im Chymus des Rinds (ABDERHALDEN, *H.* **114**, 299). Im Käse (WINTERSTEIN, HUPPERT, *Bio. Z.* **141**, 217). Im wäßr. Extrakt des Regenwurms (MURAYAMA, AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 469, S. 1. — *B.* Literatur über die Bildung von l(+)-Valin bei der Hydrolyse von Proteinen vgl. H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 427.

Angaben, bei denen nicht festzustellen war, ob die l(+)- oder die dl-Form untersucht worden war, werden bei l(+)-Valin gebracht. — Sublimation im Vakuum: WERNER, *Mikroch.* **1**, 36, 39; *C.* **1924** I, 1982. Optische Eigenschaften der Krystalle: KEENAN, *J. biol. Chem.* **62**, 170, 172. Lichtbrechung wäßr. Lösungen: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 53; *C.* **1922** III, 557. Ultraviolett-Absorptionsspektrum eines Gemisches aus Valin und l(+)-Alanin: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **176**, 252; vgl. A., HAAS, *H.* **160**, 260. $[\alpha]_D^{15}$: +26,5°; $[\alpha]_D^{[illegible]}$: +22,9° (20%ige Salzsäure; c = 0,8) (WHITBY, DOLID, YORSTON, *Soc.* **1926**, 1451); $[\alpha]_D^{[illegible]}$: +13,9° (Wasser; p = 0,9) (FRÄNKEL, GALLIA, *Bio. Z.* **134**, 315). Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration bei 20°: THIEL, HORN, *Z. anorg. Ch.* **176**, 410.

Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (ermittelt durch potentiometrische Titration) k_s: 2,40×10^{-10} (KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **81**, 242, 247); k_b: 2×10^{-12} (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 464; *C.* **1924** I, 435; *Biochem. J.* **17**, 693), 2,09×10^{-12} (KIRK, SCH.). Wahre Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° K_S(= k_W/k_b): $10^{-2,32}$, $10^{-2,30}$; k_W/K_B: $10^{-9,62}$, $10^{-9,70}$ (ber. aus älteren Werten) (HA., *J. biol. Chem.* **84**, 180; vgl. SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630). — Einfluß auf die Geschwindigkeit der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Glucose und auf Fructose in verdünnter wäßriger Lösung bei p_H 10 und 30° in Stickstoff-Atmosphäre: ORT, BOLLMAN, *Am. Soc.* **49**, 806; O., *Am. Soc.* **50**, 421.

d-Valin wird durch längeres Kochen mit Wasser teilweise racemisiert (FRÄNKEL, GALLIA, *Bio. Z.* **134**, 316). Einw. von Hypochlorit: WRIGHT, *Biochem. J.* **20**, 530. Verhalten bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 5. Gleichgewicht mit Formaldehyd in verdünnter wäßriger Lösung: SVEHLA, *B.* **56**, 336. — Über den Abbau durch Schimmelpilze vgl. TERROINE, Mitarb., *C. r.* **178**, 1490. — Über das physiologische Verhalten von l(+)-Valin vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1275; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 429.

Gibt mit Phenol und Natriumhypochlorit Blaufärbung (WHITBY, DOLID, YORSTON, *Soc.* **1926**, 1451). Beim Eintragen von 4-Nitro-benzoylchlorid in die siedende Soda-Lösung entsteht vorübergehend eine dunkelweinrote bis blauviolette Färbung, die bei raschem Abkühlen etwas länger bestehen bleibt; Zusatz von $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ oder Natriumsulfid verhindert diese für Valin nicht spezifische Farbreaktion (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757). Mikrochemischer Nachweis durch den Krystallhabitus nach Sublimation und Umkrystallisation aus Wasser, durch Bildung einer schnell verschwindenden Fällung mit Phosphorwolframsäure, durch das Lösungsvermögen für Asparaginkupfer und durch das Kupfersalz: WERNER, *Mikroch.* **1**, 39, 44; *C.* **1924** I, 1982. Zur Bestimmung nach VAN SLYKE vgl. GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665. Läßt sich in 75—80%igem Alkohol mit Natronlauge scharf titrieren, wenn Thymolphthalein als Indikator genommen wird (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 506, 513; *C.* **1924 I**, 1421). Zur alkalimetrischen Titration in alkoh. Lösung vgl. a. WALDSCHMIDT-LEITZ, SCHÄFFNER, GRASSMANN, *H.* **156**, 89. Potentiometrische Titration mit Salzsäure unter Verwendung einer Chinhydron-Elektrode: HARRIS, *Soc.* **123**, 3297; *Biochem. J.* **17**, 693. — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$. Blauviolette Blättchen (BRAHM, *Bio. Z.* **186**, 241).

l(+)-Chloracetyl-[α-amino-isovaleriansäure], l(+)-Chloracetyl-valin $C_7H_{12}O_3NCl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 428; dort als Chloracetyl-d-valin bezeichnet). Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid, Äther oder Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung und folgender Einw. von Wasser eine Verbindung $C_7H_{11}O_3N$ (Nadeln, F: 203°), die Permanganat- und Brom-Lösung entfärbt und beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure unter Bildung von α-Oxo-isovaleriansäure, Essigsäure und Ammoniak hydrolysiert wird (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 262).

[d-α-Brom-isocaproyl]-l-valin $C_{11}H_{20}O_3NBr$ = $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 429; dort als [d-α-Brom-isocapronyl]-d-valin bezeichnet). Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 144° (unkorr.); $[\alpha]_D^{19}$: +21,8° (absol. Alkohol; c = 8) (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **9**, 467; *C.* **1928** II, 576). — Bei der Einw. von 25%igem Ammoniak bei 37—40° entstehen inakt. Leucyl-valin, l-Leucyl-l-valin, 3.6-Dioxo-2-isopropyl-5-isobutyl-piperazin und andere Produkte (A., S., *Fermentf.* **9**, 468). Einw. von Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid: A., ROSSNER, *H.* **163**, 261, 266.

Glycyl-l-valin $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$ (H 429; E I 514; dort als Glycyl-d-valin bezeichnet). Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: ABDERHALDEN, FODOR, *Fermentf.* **2**, 78; *C.* **1918** II, 738. Optische Drehung einer 0,1 m-Lösung bei 25° im Bereich p_H —0,8 bis p_H +14,2: LEVENE, Mitarb., *J. biol. Chem.* **81**, 694. Über die Dissoziationskonstanten vgl. SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630. — Wird durch 0,1 n-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht racemisiert (L., STEIGER, *J. biol. Chem.* **76**, 313). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin in schwach alkalischer Lösung bei 37°: L., BASS, ST., *J. biol. Chem.* **81**, 228.

[l-Valyl]-l-valin $C_{10}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 14-tägiger Einw. von 70%iger Schwefelsäure auf Schweineborsten bei 37° (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **132**, 9, 11). — Krystalle (aus Wasser). F: 255—260° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +3,5° (Wasser). Wird durch 25%ige Schwefelsäure zu Valin hydrolysiert. — Gibt schwache Biuretreaktion.

b) ***Linksdrehende α-Amino-isovaleriansäure, d(—)-Valin*** $C_5H_{11}O_2N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 429; dort als l-Valin bezeichnet). *B.* Findet sich in der Lymphe des Hundes nach intravenöser Injektion von dl-Valin (ABDERHALDEN, LONDON, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 736; *C.* **1926** II, 2454). — Optische Drehung in 0,25 und 0,5 m-Lösung bei 25° im Bereich p_H 0,85 bis p_H 12,94 für λ = 5461 Å: LEVENE, Mitarb., *J. biol. Chem.* **81**, 693.

d(—)-Chloracetyl-[α-amino-isovaleriansäure], d(—)-Chloracetyl-valin $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Umsetzen von d(—)-Valin mit Chloracetylchlorid und verd. Natronlauge (LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 225). — Krystalle (aus Wasser). F: 112—113°. $[\alpha]_D^{25}$: —13,1° (absol. Alkohol; c = 2), —15,0° (absol. Alkohol; c = 10); $[\alpha]_{5461}^{25}$: —16,3° (absol. Alkohol; c = 2).

Glycyl-d-valin $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei dreitägigem Behandeln von d(—)-Chloracetyl-valin mit Ammoniak (D: 0,9) bei Zimmertemperatur (LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 225). — Krystalle (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D^{25}$: +20,3° (Wasser; c = 5) (L., B., ST.). Optische Drehung einer 0,25 n-Lösung bei 25° im Bereich p_H 0,66 bis p_H 13,15 für λ = 5461 Å: L., Mitarb., *J. biol. Chem.* **81**, 694. — Wird durch Darm-Erepsin nicht hydrolysiert (L., B., ST.).

c) ***Inakt. α-Amino-isovaleriansäure, dl-Valin*** $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 430; E I 514). Adsorption aus wäßr. Lösung an Blutkohle: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 496. — Geschwindigkeit der Oxydation mit Sauerstoff bei Gegenwart von Blutkohle und mit Wasserstoffperoxyd: N., *Bio. Z.* **142**, 501, 503. — Über das Verhalten im Tierkörper vgl. H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 430. — $Cu(C_5H_{10}O_2N)_2$. Elektrische Leitfähigkeit verdünnter wäßriger Lösungen: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 103.

dl-Valin-butylester $C_9H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2[CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von dl-Valin in Butylalkohol (MORGAN, *Soc.* **1926**, 83). — Charakteristisch riechender Sirup. Kp_{17}: 98—98,5°. D^{14}: 0,9266. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_9H_{19}O_2N + HCl$. Zerfließliche Nadeln (aus Essigester). F: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Petroläther. — Pikrat $C_9H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 91—92°.

dl-Valyl-glycin $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 430; E I 514). *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf dl-α-Brom-isovalerylglycin bei 37° (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 265; *C.* **1929** I, 2321; vgl. a. A., HERRMANN, *Fermentf.* **10**, 151; *C.* **1929** I, 2313). — F: 248° (A., S., SCH., *Fermentf.* **10**, 266). — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht gespalten (A., S., SCH., *Fermentf.* **10**, 269). Liefert bei Einw. von alkalifreiem Hypobromit unter Eiskühlung [Dimethyl-pyruvyl]-glycin, beim Behandeln mit Brom in überschüssiger Kalilauge unter Eiskühlung Isobutyronitril und Glycin (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* **456**, 15, 16). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Erepsin: A., S., SCH., *Fermentf.* **10**, 272. Wird durch Trypsin nicht gespalten (A., S., SCH., *Fermentf.* **10**, 272). — $CuC_{14}H_{26}O_6N_4$. Blaues, amorphes Pulver (aus Wasser durch Fällen mit Alkohol) (A., S., SCH., *Fermentf.* **10**, 266).

dl-Valyl-glycyl-glycin $C_9H_{17}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-tägiger Einw. von 25%igem Ammoniak auf [dl-α-Brom-isovaleryl]-glycylglycin bei 37° (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 267; *C.* **1929** I, 2321). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Verfärbt sich bei 233°; F: 240° (unkorr.). — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht gespalten. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Erepsin: A., S., SCH. Wird durch Trypsin nicht gespalten. — $CuC_{18}H_{32}O_8N_6 + 2H_2O$. Violettblaue Blättchen und Tafeln (aus Wasser durch Fällen mit Alkohol).

Inakt. Valyl-alanyl-glycin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2)\,CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-isovaleryl]-alanyl-glycin beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak in einer Druckflasche auf 100° (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 15). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220°. — Liefert bei Einw. von Brom in überschüssiger Kalilauge bei 0° Isobutyronitril und 5-Methyl-hydantoin-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 3588). Geschwindigkeit der Reaktion mit alkal. Hypobromit-Lösung: G., ST., *A.* **471**, 3, 10.

Inakt. α-Dimethylamino-isovaleriansäure, Dimethyl-dl-valin $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 2—3-wöchigem Aufbewahren von α-Brom-isovaleriansäure mit 33%iger Dimethylamin-Lösung (KARRER, *Helv.* **5**, 479). — Sehr hygroskopische Krystalle.

Äthylester $C_9H_{19}O_2N = (CH_3)_2 \cdot N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Dimethyl-dl-valin in Alkohol mit Chlorwasserstoff (KARRER, *Helv.* **5**, 479). — Kp: ca. 160°. — Wird beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120—130° verseift.

Inakt. Chloracetyl-[α-amino-isovaleriansäure], Chloracetyl-dl-valin $C_7H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Valin und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge bei —4° (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 220; *C.* **1929** I, 2320). — Krystalle (aus Wasser). F: 129,5—130,5° (unkorr.). Löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

Inakt. α-Acetamino-isovaleriansäure-äthylester, Acetyl-dl-valin-äthylester $C_9H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Valinäthylester

mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KARRER, Mitarb., *Helv.* 8, 209). — Öl. Kp_2: 99°.

Chloracetyl-dl-valyl-glycin $C_9H_{15}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)CO\cdot NHCH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Valyl-glycin und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge bei —4° (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* 10, 268; *C.* 1929 I, 2321). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 141° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.

Inakt. [α-Brom-propionyl]-valyl-glycin $C_{10}H_{17}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Valyl-glycin und dl-α-Brom-propionylbromid in 1n-Natronlauge bei 0° (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* 10, 151; *C.* 1929 I, 2313; GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* 471, 11). — Nadeln (aus Wasser). F: 202° (A., H.), 204° (G., St.). Löslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther (A., H.).

Glycyl-dl-valin $C_7H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-tägiger Einw. von 25%igem Ammoniak auf Chloracetyl-dl-valin bei 38° (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* 10, 220; *C.* 1929 I, 2320). F: 240° (Braunfärbung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (A., R., SCH.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., R., SCH., *Fermentf.* 10, 226; A., SAH, SCHWAB, *Fermentf.* 10, 269.

Dichloracetyl-glycyl-dl-valin $C_9H_{15}O_4N_2Cl_2 = CHCl_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-dl-valin und Dichloracetylchlorid in 1n-Natronlauge bei —4° (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* 10, 221; *C.* 1929 I, 2320). — Nadeln. F: 151,5—152° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Alkohol und heißem Essigester, sehr schwer in kaltem Wasser, Chloroform und kaltem Essigester, fast unlöslich in Äther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., R., SCH., *Fermentf.* 10, 227.

Ureidoacetyl-dl-valin, Aminoformyl-glycyl-dl-valin $C_8H_{15}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. Wird bei p_H 8 durch Erepsin und Trypsin nicht gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* 10, 184; *C.* 1929 I, 2316).

Glycyl-dl-valyl-glycin $C_9H_{17}O_4N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-tägiger Einw. von 25%igem Ammoniak auf Chloracetyl-dl-valyl-glycin bei 37° (ABDERHALDEN, SAH, SCHWAB, *Fermentf.* 10, 268; *C.* 1929 I, 2321). — Krystalle (aus Wasser durch Fällen mit Alkohol). F: 239°. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., S., SCH. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Erepsin bei p_H 8 und 37°: A., S., SCH. Wird durch Trypsin nicht gespalten.

Inakt. Alanyl-valyl-glycin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-propionyl]-valyl-glycin durch Einw. von 25%igem Ammoniak (ABDERHALDEN, HERRMANN, *Fermentf.* 10, 151; *C.* 1929 I, 2313; GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* 471, 12). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 241° (G., St.), 248° (A., H.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., H., *Fermentf.* 10, 155. Liefert beim Behandeln mit alkal. Hypobromit-Lösung bei 0° Acetonitril und 5-Isopropyl-hydantoin-essigsäure-(3) (Syst. Nr. 3588) (G., St.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Hypobromit: G., St., *A.* 471, 3, 10. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Erepsin bei p_H 7,8: A., H., *Fermentf.* 10, 156. Wird durch Trypsin nicht gespalten (A. H., *Fermentf.* 10, 158).

Inakt. [α-Brom-isocaproyl]-alanyl-valyl-glycin $C_{16}H_{28}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alanyl-valyl-glycin beim Behandeln mit α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Kalilauge (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* 471, 19). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 206°.

4. ***Aminoderivat einer Säure*** $C_5H_{10}O_2$ ***von unbekannter Konstitution.***

Aminocarbonsäure $C_5H_{11}O_2N$. *B.* Bei der Hydrolyse von Leuciscinsulfat (aus den Testikeln von Leuciscus rutilus) mit 25%iger Schwefelsäure bei 130—140° (KOSSEL, STAUDT, *H.* 171, 167, 169). Bei der Hydrolyse von „basischem Cyprinodipepton" (aus Karpfensperma) mit 25%iger Schwefelsäure bei 130—140° (K., SCHENCK, *H.* 173, 283, 306; vgl. K., DAKIN, *H.* 40 [1903], 569). — Krystalle (aus Wasser). F: 263° (K., D.; K., St.). Sublimiert im Vakuum (K. St.). Unlöslich in Alkohol, löslich in Methanol (K., SCH.).

5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Pentan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$.

1-Amino-pentan-carbonsäure-(1), α-Amino-n-capronsäure, Norleucin $C_6H_{13}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-n-capronsäure, l(+)-Norleucin*** (H 432; E I 515; dort als d-α-Amino-n-capronsäure bezeichnet). Zur Bezeichnung der natürlich vorkommenden, früher d-Norleucin genannten Form als l(+)-Norleucin vgl. KARRER, SCHNEIDER, *Helv.* **13** [1930], 1282. — Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (ermittelt durch potentiometrische Titration) k_S: $1,72 \times 10^{-10}$; k_b: $2,46 \times 10^{-12}$ (KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **81**, 240, 247). — Einfluß auf die Wirksamkeit von Urease: HUSA, *Am. Soc.* **48**, 3200; auf die im tierischen Stoffwechsel stattfindenden Acetylierungsvorgänge: HARROW, POWER, SHERWIN, *Ber. Physiol.* **40**, 787; *C.* **1927** II, 2207. — Bestimmung durch konduktometrische Titration mit 1n-Natronlauge: WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 288. Zur Bestimmung nach VAN SLYKE vgl. GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665.

Äthylester $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 515). *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von d-α-Amino-n-capronsäure in Alkohol (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2272). — Kp_{10}: 85° (M., N.). α_D: +6,15° (unverdünnt, 1 dm) (M., N.). — Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid in verdünnter schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat bei —5° bis —10° entsteht inakt. α-Diazo-n-capronsäure-äthylester (S. 435) (M., N.; CHILES, N., *Am. Soc.* **44**, 1808; WEISSBERGER, HAASE, *B.* **64** [1931], 2896; vgl. W., BACH, *B.* **65** [1932], 265). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D$: +5,5° (CH., N.).

b) ***Linksdrehende α-Amino-n-capronsäure, d(—)-Norleucin*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 86—87° (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2272). α_D: —11,65° (unverdünnt, 1 dm). — Reagiert mit Natriumnitrit wie die l(+)-Form (s. o.). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D$: —7,3° (Wasser; p = 13).

c) ***Inakt. α-Amino-n-capronsäure, dl-Norleucin*** $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 433; E I 515). Adsorption aus wäßr. Lösung an Blutkohle: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 496, 498. — Geschwindigkeit der Oxydation mit Sauerstoff bei Gegenwart von Blutkohle und mit Wasserstoffperoxyd: N., *Bio. Z.* **142**, 501, 505.

Äthylester $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 433). Kp_9: 82—83° (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2270). — Reagiert mit Natriumnitrit wie die l(+)-Form (s. o.).

Inakt. [α-Amino-n-caproyl]-glycin, dl-Norleucyl-glycin $C_8H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-tägiger Einw. von Ammoniak (D: 0,9) auf [α-Brom-n-caproyl]-glycin bei Zimmertemperatur (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2273). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 226° (Zers.).

Äthylester $C_{10}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von α-Amino-n-caproyl-glycin in absol. Alkohol und kurzen Erhitzen der erhaltenen Lösung auf dem Wasserbad (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2274). — Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat entsteht [α-Oxy-n-caproyl]-glycin-äthylester. — Hydrochlorid $C_{10}H_{20}O_3N + HCl$.

Inakt. α-Dimethylamino-n-capronsäure-äthylester-hydroxymethylat, Trimethyl-[α-carbäthoxy-pentyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Bromid $C_{11}H_{24}O_2NBr$. *B.* Aus α-Brom-n-capronsäure-äthylester und Trimethylamin im Druckgefäß bei 50° (RENSHAW, HOTCHKISS, *Am. Soc.* **48**, 2702). Plättchen (aus Aceton + Äther). F: 144,5° (korr.) (R., H.). Physiologische Wirkung: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **29**, 20, 27; *C.* **1927** I, 1857.

Inakt. [α-Brom-isocaproyl]-norleucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von dl-Norleucin mit inakt. α-Brom-isocaproylbromid in 1n-Natronlauge in Kältemischung (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 159). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 113° und schmilzt bei 135°. — Liefert beim Stehenlassen mit 25%igem Ammoniak bei 37° inakt. Leucyl-[α-amino-n-capronsäure] vom Schmelzpunkt 262° und 242° und 3.6-Dioxo-2-butyl-5-isobutyl-piperazin (Syst. Nr. 3587).

Inakt. Glycyl-[α-amino-n-capronsäure], Glycyl-dl-norleucin $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH([CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 516). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 170° bis 180° 3.6-Dioxo-2-butyl-piperazin (Syst. Nr. 3587) (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 154). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304.

5-Amino-pentan-carbonsäure-(1), ε-Amino-n-capronsäure $C_6H_{13}O_2N = H_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ (H 434; E I 516). *B.* Aus ε-Benzamino-capronitril durch mehrtägiges Kochen mit konz. Salzsäure oder rascher durch Kochen mit starker Bromwasserstoffsäure (RUZICKA,

Helv. **4**, 479). — *Darst.* durch Kochen von ε-Caprolactam mit verd. Salzsäure: ECK, *Org. Synth.* **17** [1937], 7. — Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entsteht wenig β-Amino-propionsäure (KARRER, WIDMER, *Helv.* **9**, 888). Geschwindigkeit der Reaktion mit salpetriger Säure bei 23°: DUNN, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **53**, 404.

Äthylester $C_8H_{17}O_2N = H_2N\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verestern von ε-Amino-capronsäure mit alkoh. Salzsäure (RUZICKA, *Helv.* **4**, 479). — Dünnflüssiges Öl. Kp_1: 80—82°; $Kp_{0,05}$: 60—62° (R.). — Verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in eine feste nicht destillierbare Masse (anscheinend ein Polymerisationsprodukt). Liefert beim Schütteln mit Cinchoninsäureäthylester und Natriumäthylat in Benzol und nachfolgenden Erwärmen auf dem Wasserbad wenig ε-Amino-α-[chinolin-carboyl-(4)]-n-capronsäure-äthylester (Syst. Nr. 3442) (R., SEIDEL, LIEBL, *Helv.* **7**, 1006).

ε-**Methylamino-n-capronsäure** $C_7H_{15}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$ (E I 516). *B.* Aus ε-Methylamino-n-capronsäure-lactam durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (RUZICKA, *Helv.* **4**, 481). — Sehr hygroskopische Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). F: 130—131° (in geschlossener Capillare).

ε-**Dimethylamino-n-capronsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-[ε-carboxy-pentyl]-ammoniumhydroxyd** $C_9H_{21}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus ε-Amino-n-capronsäure und Dimethylsulfat in barytalkalischer Lösung (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **72**, 178, 181; *C.* **1921** I, 543). — $C_9H_{20}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 152°. 100 cm³ der bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,298 g.

ε-**Guanidino-n-capronsäure** $C_7H_{15}O_2N_3 = HN{:}C(NH_2)\cdot NH\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$ bzw. desmotrope Form (E I 516). Geschwindigkeit der Zersetzung durch alkal. Natriumhypobromit-Lösung: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 153.

1.5-Diamino-pentan-carbonsäure-(1), α.ε-Diamino-n-capronsäure, Lysin $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α.ε-Diamino-n-capronsäure, l(+)-Lysin*** (H 435; E I 517; dort als d-Lysin bezeichnet). Zur Bezeichnung der natürlich vorkommenden, früher d-Lysin genannten Form als l(+)-Lysin vgl. KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 304; LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **64** [1931], 1224. — Literatur: M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 3. Aufl. [Basel und New York 1940], S. 213, 234, 238.

V. Im Safte der Luzerne (VICKERY, *J. biol. Chem.* **61**, 119). Im Reiskleien-Extrakt (TSUKIYE, *Bio. Z.* **131**, 130). In Entzuckerungslaugen von Zuckerrüben (v. LIPPMANN, *B.* **57**, 256). Im wäßr. Extrakt von mit Alkohol und Äther ausgezogener Ovarialsubstanz (HEYL, FULLERTON, *J. am. pharm. Assoc.* **15**, 555; *C.* **1926** II, 1540). In der Ascites-Flüssigkeit (ENGELAND, *H.* **120**, 140). Im Harn schwangerer Frauen (HONDA, *Ber. Physiol.* **32**, 598; *C.* **1926** I, 2486). Im Ochsenhirn (SHIMIZU, *Bio. Z.* **117**, 258, 262). In Stierhoden(?) (MORINAKA, *H.* **124**, 264). In Kuhmilch (HIJKATA, *J. biol. Chem.* **51**, 167). In Hühnerembryonen (SAGARA, *H.* **178**, 300). In reifen Heringstestikeln (STEUDEL, SUZUKI, *H.* **127**, 9). Im wäßr. Extrakt von Heringseiern (ST., TAKAHASHI, *H.* **131**, 103). Im wäßr. Extrakt des Muskelfleisches der Crustacee Palinurus japonicus (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 59, 65; *C.* **1925** I, 1091). Im Extrakt des Seeigels Arbacia pustulosa (HOLTZ, THIELMANN, *Z. Biol.* **81**, 297; *C.* **1924** II, 1698). In Maikäfern (ACKERMANN, *Z. Biol.* **71**, 198; *C.* **1920** III, 493). Im wäßr. Extrakt des Regenwurms (A., KUTSCHER, *Z. Biol.* **75**, 318; *C.* **1922** III, 736; vgl. MURAYAMA, AOYAMA, *J. pharm. Soc. Japan* **1922**, Nr. 484, S. 5; *C.* **1922** III, 928). — *B.* Literatur über die Bildung von l(+)-Lysin bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen vgl. H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 544. — Zur *Isolierung* aus Eiweiß-Hydrolysaten als Pikrat nach KOSSEL, KUTSCHER (*H.* **31** [1900], 175) vgl. VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **76**, 707, 719. Abtrennung aus Eiweiß-Hydrolysaten durch Fällung als Salicyliden-l(+)-lysin: BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 295; durch elektrolytische Überführung und Fällung als Pikrat: FOSTER, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **56**, 545; *Am. Soc.* **48**, 1713; COX, KING, BERG, *J. biol. Chem.* **81**, 755, 759. Reindarstellung über das Pikrat: V., L., *J. biol. Chem.* **76**, 438.

Nadeln oder Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Wird bei langsamem Erhitzen oberhalb 210° dunkel und zersetzt sich bei 224—225°, bei schnellem Erhitzen 1—2° höher (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **76**, 439, 440). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem absolutem Alkohol (V., L., *J. biol. Chem.* **76**, 443). Adsorption aus neutraler wäßriger Lösung an Permutit: WHITEHORN, *J. biol. Chem.* **56**, 755. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 641; *C.* **1928** II, 622. $[\alpha]_D^{20}$: +14,6° (Wasser; c = 6) (V., L., *J. biol. Chem.* **76**, 440). Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (ermittelt durch potentiometrische Titration) k_S: 2×10^{-11}, k_{b_1}: $3,2\times10^{-5}$, k_{b_2}: 1×10^{-12} (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 464, 470, 474; *C.* **1924** I, 435).

Wahre Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (berechnet aus älteren Werten) K_S(= k_W/k_{b2}): $10^{-1,94}$; K_{B1}(= k_W/k_S): $10^{-1,9}$; K_{B2}(= k_{b1}): $10^{-6,96}$ (Bjerrum, *Ph. Ch.* **104**, 152). Potentiometrische Titration mit Säure und Lauge: H., *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 451; *C.* **1924** I, 435; *Soc.* **123**, 3300; Tague, *Am. Soc.* **42**, 181. Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch gegen Phenolphthalein (V., L., *J. biol. Chem.* **76**, 437).

Oxydation durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Chlorogensäure: Oparin, *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 542; *C.* **1925** II, 728. Verhalten bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure: Lieben, Molnar, *M.* **53/54**, 5. Salpetrige Säure spaltet aus Lysin bei 15—16° innerhalb 1 Std. den gesamten Stickstoff ab; bei Einw. von salpetriger Säure auf Lysinpikrat ist bei 11—15° zur vollständigen Stickstoffabspaltung eine Reaktionsdauer von über $5^1/_2$ Stdn. erforderlich (Plimmer, *Biochem. J.* **18**, 106). Geschwindigkeit der Reaktion von Lysinpikrat mit salpetriger Säure bei Temperaturen zwischen 4° und 30°: Dunn, Schmidt, *J. biol. Chem.* **53**, 406. Über die Veresterung vgl. Shonle, Mitchell, *Am. Soc.* **42**, 1274. Ammoniak-Bildung beim Kochen von Lysin-bis-hydrochlorid mit wäßr. Methylglyoxal-Lösung: Neuberg, Kobel, *Bio. Z.* **188**, 209. Lysin-bis-hydrochlorid liefert mit Benzaldehyd in Natronlauge Monobenzyliden-l(+)-lysin $C_{13}H_{18}O_2N_2$, mit Salicylaldehyd die entsprechende Salicylidenverbindung $C_{13}H_{18}O_3N_2$ (Bergmann, Zervas, *H.* **152**, 292). — Über das physiologische Verhalten von l(+)-Lysin vgl. H. Mahn in E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 551.

Wird durch Quecksilber(II)-acetat- und Natriumcarbonat-Lösung nahezu quantitativ gefällt (Nagelschmidt, *Bio. Z.* **186**, 324). Potentiometrische Titration s. o. Konduktometrische Titration des Bis-hydrochlorids mit Natronlauge: Widmark, Larsson, *Bio. Z.* **140**, 291. Die Carboxylgruppe in Lysinpikrat läßt sich in 75—80%igem Alkohol mit Natronlauge scharf titrieren, wenn Thymolphthalein als Indikator genommen wird, durch Rücktitration mit Salzsäure und Methylrot können auch die Aminogruppen bestimmt werden (Harris, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 506, 513; *C.* **1924** I, 1421). Zur Titration in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein vgl. Willstätter, Waldschmidt-Leitz, *B.* **54**, 2988. Bestimmung der Aminogruppen durch Titration mit alkoh. Salzsäure in Aceton bei Gegenwart von Naphthylrot als Indikator: Linderstrøm-Lang, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49. Zur Bestimmung in Proteinhydrolysaten nach van Slyke (*J. biol. Chem.* **10** [1911], 17, 30) vgl. Gortner, Sandstrom, *Am. Soc.* **47**, 1665; Plimmer, Rosedale, *Biochem. J.* **19**, 1005, 1015; Davies, *Biochem. J.* **21**, 820. Mikrobestimmung in Proteinhydrolysaten nach einer Modifikation der van Slykeschen Methode: Narayana, Sreenivasaya, *Biochem. J.* **22**, 1135. Bestimmung in Nahrungs- und Futtermitteln nach van Slyke: Hamilton, Nevens, Grindley, *J. biol. Chem.* **48**, 251; Ham., Mitarb., *Am. Soc.* **45**, 817. Zur Bestimmung in Eiweißhydrolysaten nach Kossel, Kutscher (*H.* **31** [1900], 166, 175) vgl. Kossel, Schenck, *H.* **173**, 304; Rosedale, *Biochem. J.* **22**, 826, 828; Vickery, Leavenworth, *J. biol. Chem.* **76**, 708, 719; **79**, 378; Calvery, *J. biol. Chem.* **83**, 632, 636.

$C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 193,5° (v. Lippmann, *B.* **57**, 256), 200—201° (korr.) (Cox, King, Berg, *J. biol. Chem.* **81**, 764). $[\alpha]_D^{20}$: +15,42° (Wasser; c = 3) (v. Li.). — $C_6H_{14}O_2N_2 + H_2PtCl_6 + C_2H_5 \cdot OH$. Gelbes Krystallpulver. F: 222° (v. Li.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Ackermann, Kutscher, *Z. Biol.* **75** [1922], 319). — Pikrat $C_6H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 259° (Vickery, *J. biol. Chem.* **61**, 126), bei 266—267° (V., Leavenworth, *J. biol. Chem.* **76**, 720).

b) ***Inakt. α.ε-Diamino-n-capronsäure, dl-Lysin*** $C_6H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 436; E I 517). *B.* Zur Bildung aus α-Brom-ε-benzamino-n-capronsäure (v. Braun, *B.* **42**, 844) vgl. Abderhalden, Sickel, *Fermentf.* **10**, 302; *C.* **1929** I, 2321. Über Bildung von dl-Lysin bei der Hydrolyse von Gelatine mit verd. Schwefelsäure vgl. Schryver, Buston, *Pr. roy. Soc.* [B] **101**, 526; *C.* **1927** II, 1708. — Vermag den Mangel an Gliadin für das Wachstum weißer Ratten auszugleichen (McGinty, Lewis, Marvel, *J. biol. Chem.* **62**, 85, 89). — Nach Schryver, Buston (*Pr. roy. Soc.* [B] **101** [1927], 526) wird dl-Lysin zum Unterschied von l(+)-Lysin durch Silbersulfat + Bariumhydroxyd gefällt. — $C_6H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. F: 192—193° (Marvel, Mitarb., *Am. Soc.* **46**, 2840). — Pikrat $C_6H_{14}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 225° (Zers.) (Schr., B., *Pr. roy. Soc.* [B] **101**, 522; *C.* **1927** II, 1708).

Inakt. Bis-[α-brom-isocaproyl]-lysin $C_{18}H_{32}O_4N_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Lysin-bis-hydrochlorid und dl-α-Brom-isocaproylchlorid in 1 n-Natronlauge in der Kälte (Abderhalden, Sickel, *Fermentf.* **10**, 303; *C.* **1929** I, 2321). — Amorph.

Inakt. α-Amino-ε-guanidino-n-capronsäure, N^ε-Guanyl-dl-lysin $C_7H_{16}O_2N_4 = HN:C(NH_2) \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-ε-Guanidino-α-p-toluolsulfamino-n-capronsäure durch Schütteln mit Phosphoniumjodid und konz. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Einschmelzrohr bei 85° (Steib, *H.* **155**, 298). — Wird aus mineralsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure, aus barytalkalischer Lösung durch Silbersalze niedergeschlagen. —

Wird von Arginase nicht gespalten. — $C_7H_{16}O_2N_4 + HNO_3 + H_2O$. Hygroskopische Nadeln (aus 85%igem Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 97°, wasserfrei bei ca. 115—120°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in verd., fast unlöslich in absol. Alkohol. — $2C_7H_{16}O_2N_4 + Cu(NO_3)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Dunkelblaue Krystalle (aus Wasser). Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 230—231°. Löst sich bei 19° in 60 Tln. Wasser. — Flavianat $C_7H_{16}O_2N_4 + C_{10}H_6O_8N_2S$. Verkohlt bei 241°. — Pikrolonat $C_7H_{16}O_2N_4 + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 252°.

2. ***Aminoderivate der Pentan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Amino-pentan-carbonsäure-(2), α-Amino-α-methyl-n-valeriansäure, α-Amino-methylpropylessigsäure $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) Inaktive Form. *B.* Beim Erwärmen von Methylpropylketon mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in verd. Alkohol auf 50—60° und Verseifen des entstandenen Nitrils mit Salzsäure (Kurono, *Bio. Z.* **134**, 434). — Nadeln. Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 295°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Methanol, unlöslich in Aceton, Äther, Petroläther, Ligroin, Benzol, Toluol und Chloroform. — Bei der Vergärung mit Hefe unter Zusatz von Zucker erhält man l-α-Amino-methylpropylessigsäure und l-Methylpropylcarbinol in optisch unreiner Form (K., *Bio. Z.* **134**, 428). — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Dunkelblaue Krystalle. Verkohlt bei 200°; leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol, sowie in heißem Isoamylalkohol und Benzylalkohol, unlöslich in Aceton (K., *Bio. Z.* **134**, 435).

b) Linksdrehende Form. *B.* Entsteht aus der inakt. Säure bei der Vergärung mit Hefe unter Zusatz von Zucker, neben optisch nicht reinem l-Methylpropylcarbinol (Kurono, *Bio. Z.* **134**, 428). — Optisch nicht rein erhalten. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt im geschlossenen Capillarröhrchen gegen 300°. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen der inakt. Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: —8,4° (Wasser; c = 4). [Kobel]

3. ***Aminoderivate der 3-Methyl-butan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-3-methyl-butan-carbonsäure-(1), α-Amino-isobutylessigsäure, α-Amino-isocapronsäure, Leucin $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***In wäßriger Lösung linksdrehende α-Amino-isocapronsäure, l(—)-Leucin*** (H 437; E I 518). Zur Konfiguration vgl. Karrer, Jäggi, Takahashi, *Helv.* **8**, 360; Lutz, Jirgensons, *B.* **63** [1930], 449; vgl. a. die bei Alanin (S. 809) zitierte Literatur.

Vorkommen.

Zum Vorkommen in Amanita muscaria (H 438) vgl. King, *Soc.* **121**, 1753. Findet sich im Preßsaft von Medicago sativa (Alfalfa) (Vickery, *J. biol. Chem.* **65**, 659) und im Saft von Sorghum vulgare (Willaman, Mitarb., *J. agric. Res.* **18**, 21; *C.* **1921** I, 92). Im wäßr. Extrakt des Regenwurms (Murayama, Aoyama, *J. pharm. Soc. Japan* **1921**, Nr. 469, S. 1; *C.* **1921** III, 184; Ackermann, Kutscher, *Z. Biol.* **75**, 320; *C.* **1922** III, 736). In Maikäfern (Ack., *Z. Biol.* **71**, 195; *C.* **1920** III, 493). Im Fleisch des Neunauges (Petromyzon fluviatilis L.) (Flössner, Kutscher, *Z. Biol.* **82**, 304; *C.* **1925** I, 1217). In reifen Heringstestikeln (Steudel, Suzuki, *H.* **127**, 5, 8). Im Chymus des Rinds (Abderhalden, *H.* **114**, 299). Im Ochsengehirn (Shimizu, *Bio. Z.* **117**, 260, 262). In der Kuhmilch (Pichon-Vendeuil, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 363; *C.* **1922** I, 55). Zum Vorkommen in Käse (vgl. H **4**, 439) vgl. a. Winterstein, Huppert, *Bio. Z.* **141**, 218. Im Acetonextrakt des Corpus luteum (Hart, Heyl, *J. biol. Chem.* **66**, 641; *C.* **1926** II, 52). Im Harn gravider Frauen (Honda, *Ber. Physiol.* **32**, 598; *C.* **1926** I, 2486). In der Ascitesflüssigkeit (Engeland, *H.* **120**, 139).

Bildung.

Aus dl-Leucyl-glycin bei der Einw. abgetöteter Kulturen von Bact. coli commune oder Staphylococcus aureus (Mito, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **1**, 435; *C.* **1920** III, 640). Bei der Spaltung von dl-Leucyl-glycyl-glycin mit Hefemacerationssaft bzw. Hefepolypeptidase (Abderhalden, Singer, *Fermentf.* **8** [1924/26], 192; Grassmann, Dyckerhoff, *H.* **175**, 29, 32) oder mit Pankreatin (Ab., S.) oder von Glycyl-dl-leucyl-glycin mit Hefemacerationssaft (Ab., S.) sowie von dl-Leucyl-diglycyl-glycin mit Hefepolypeptidase (G., D.). Neuere Literatur über die Bildung von l(—)-Leucin durch Hydrolyse von Proteinen (H 438; E I 518) s. bei H. Mahn in E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 434. — Über die Isolierung von Leucin aus den Hydrolysenprodukten von Proteinen mit Hilfe der Carbamat-Methode (s. Buston, Schryver, *Biochem. J.* **15**, 636) vgl. Kingston, Schr., *Biochem. J.* **18**, 1071, 1074, 1077. Trennung von l-Histidin durch Aussalzen der wäßr. Lösung mit Ammoniumsulfat: Pfeiffer, Angern, *H.* **133**, 191. — Über Methioningehalt von natürlichem Leucin vgl. Takayama, Tsuchiya, *C.* **1942** I, 2125

Physikalische Eigenschaften[1].

Optische Eigenschaften der Krystalle: KEENAN, *J. biol. Chem.* **62**, 167, 172. — Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: MARCHLEWSKI, NOWOTNÓWNA, *Bl.* [4] **39**, 160; *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 155; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 631, 646; *C.* **1928** II, 622; in Wasser, Alkohol oder Eisessig: SHIBATA, ASAHINA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 325; *C.* **1928** I, 1194. Molekulares Drehungsvermögen $[M]_D^{25}$ bei verschiedenem p_H s. in Tabelle 1. Rotationsdispersion in wäßr. Lösungen bei p_H-Werten zwischen 1,65 und 11,22: OKINAKA, Sexagint, Festschrift für Y. OSAKA [Kyoto 1927], S. 46, 53; in wäßrigen und salzsauren Lösungen: TAKAHASHI, YAGINUMA, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 564; *C.* **1929** I, 991. Einfluß von ultraviolettem Licht auf die Fluorescenz in wäßr. Lösung bei Abwesenheit und Anwesenheit von Luft: WELS, *Pflügers Arch. Physiol.* **219**, 746, 748; *C.* **1928** II, 1304.

Tabelle 1. Drehungsvermögen in 0,1-molaren Lösungen von verschiedenem p_H.

p_H	$[M]_D^{25}$	p_H	$[M]_D^{25}$	p_H	$[M]_D^{25}$
—0,8	+19,4°	2,40	+ 1,5°	11,18	+10,4°
0,4	+17,4°	2,84	— 5,9°	12,21	+11,6°
1,01	+16,0°	5,9	—13,1°	12,85	+11,3°
1,46	+14,0°	9,15	— 7,3°	13,6	+10,9°
1,72	+11,4°	9,65	— 1,0°	14,2	+10,4°
2,03	+ 7,1°	10,12	+ 5,0°		

(LEVENE, Mitarb., *J. biol. Chem.* **81**, 692).

5 cm³ gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 21° 0,1112 g Leucin (PFEIFFER, ANGERN, *H.* **133**, 186). Löslichkeit in Wasser bei 25° und verschiedenem p_H: SANO, *Bio. Z.* **168**, 16. Zur Löslichkeit in Wasser vgl. a. v. EULER, RUDBERG, *Z. anorg. Ch.* **145**, 59; TAKAHASHI, YAGINUMA, *Pr. Acad. Tokyo* **4** [1928], 561. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Calciumchlorid erhöht (SPIRO, *Ber. Physiol.* **8**, 340; *C.* **1921** III, 888). Aussalzung von Leucin aus gesättigter wäßriger Lösung durch Kaliumacetat, Ammoniumsulfat oder Natriumchlorid: PFEIFFER, ANGERN, *H.* **133**, 188. Unlöslich in Campher (SSADIKOW, MICHAILOW, **Ж. 56**, 113; *C.* **1926** I, 815). Einfluß von Leucin auf die Thixotropie von Eisen(III)-oxyd-Sol: FREUNDLICH, RAWITZER, *Koll. Beih.* **25**, 239; *C.* **1928** I, 888; auf die Fällbarkeit von Pferde- und Rinderserum durch Kupfer(II)-sulfat, Zinksulfat, Cadmiumnitrat, Quecksilber(II)-chlorid, Kalialaun, Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-chlorid, Sulfosalicylsäure, Pikrinsäure und Tannin: BEČKA, ŠIMÁNEK, *Bio. Z.* **149**, 151. — Kryoskopisches Verhalten in Wasser (Kryohydrat bei —0,2° und 2,21% Leucin): TAKAHASHI, YAGINUMA, *Pr. Acad. Tokyo* **4** [1928], 561. Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen im System Leucin-Chlorwasserstoff-Wasser: T., Y. Einfluß von Leucin auf die Grenzflächenspannung zwischen Quecksilber und 2n-Schwefelsäure: ONODA, *Z. anorg. Ch.* **165**, 104; auf die Oberflächenspannung von 2n-Schwefelsäure gegen Wasserstoff: O., *Z. anorg. Ch.* **165**, 133. Bewegungserscheinungen auf einer Wasseroberfläche: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23. Adsorption aus wäßr. Lösung an Tierkohle: ABDERHALDEN, FODOR, *Fermentf.* **2**, 78, 82, 86; *C.* **1918** II, 738; *Koll.-Z.* **27**, 53; WATZADSE, *Pflügers Arch. Physiol.* **222**, 647; *C.* **1929** II, 2053; an Blutkohle: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 496; WARBURG, *Bio. Z.* **136**, 272. Über Neutralisations-, Lösungs- und Dissoziationswärme von Leucin unter verschiedenen Bedingungen vgl. MEYERHOF, *Pflügers Arch. Physiol.* **204**, 323; *C.* **1924** II, 1220.

Optische Eigenschaften von Lösungen s. oben. Elektrolytische Dissoziationskonstanten s. in Tabelle 2. Einfluß von Leucin auf die Überspannung des Wasserstoffs an einer Quecksilberelektrode in 2n-Schwefelsäure: ONODA, *Z. anorg. Ch.* **165**, 110. Isoelektrischer Punkt: p_H = 6,1 (potentiometrisch bestimmt) bzw. 7,0 (mit Indikatoren bestimmt) (ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 299; *C.* **1921** I, 614). Wirkung von Leucin auf das Oxydationspotential von Lösungen aus Glucose und Wasserstoffperoxyd in Wasser: ORT, BOLLMANN, *Am. Soc.* **49**, 806; O., *Am. Soc.* **50**, 421; aus Fructose und Wasserstoffperoxyd unter analogen Bedingungen: O., *Am. Soc.* **50**, 422. Einfluß von ultraviolettem Licht auf das Oxydationspotential: O., *J. phys. Chem.* **33**, 834.

Zur hydrolytischen Wirkung von Leucin auf Ester vgl. BOSMAN, *Trans. roy. Soc. S. Africa* **13**, 246; *C.* **1927** I, 1819. Erhöht die Autoxydationsgeschwindigkeit von Eisen (Ferrum reductum) (WIELAND, FRANKE, *A.* **469**, 284; vgl. a. HANDOVSKY, *H.* **176**, 83).

[1]) **Angaben, bei denen nicht festzustellen ist, ob sie sich auf l(—)-Leucin oder dl-Leucin beziehen, sind in diesem Abschnitt gebracht.**

Tabelle 2. Elektrolytische Dissoziationskonstanten.

Temperatur	Scheinbare Dissoziationskonstanten		Errechnete wahre Dissoziationskonstanten		Methode
	k_s	k_b	$K_S = k_W/k_b$	$K_B = k_W/k_s$	
25°	—	—	$10^{-2,26}$ [1]	$10^{-4,15}$ [1]	Leitfähigkeitsmessungen
25°	$2,5 \times 10^{-10}$ [2]	$2,3 \times 10^{-12}$ [2]	—	—	potentiometrische Bestimmung
18°	$1,45 \times 10^{-10}$ [3]	$1,4 \times 10^{-12}$ [3]	—	—	potentiometrische Bestimmung
25°	$3,16 \times 10^{-10}$ [4]	$2,82 \times 10^{-12}$ [4]	—	—	Löslichkeitsmessungen bei verschiedenem p_H

[1]) BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152; vgl. WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36** [1901], 559, 587. — [2]) HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 464, 470; *C.* **1924** I, 435. — [3]) HIRSCH, *Bio. Z.* **147**, 467; vgl. *Landolt-Börnst.* E II, 1098. — [4]) SANO, *Bio. Z.* **168**, 20.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Liefert beim Erhitzen auf 230—250° Isoamylamin, 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin, Isovaleronitril, Kohlendioxyd und geringe Mengen anderer Produkte (WASER, *Helv.* **8**, 770). Zur Bildung von Isoamylamin-carbonat beim Erhitzen in Gegenwart von Wärmeüberträgern (E I 4, 522) vgl. a. WASER, *Helv.* **8**, 758; KEIMATSU, YAMAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 129; *C.* **1928** I, 904. Leucin liefert bei der elektrolytischen Oxydation (vgl. H 441) in verd. Schwefelsäure an einer Platin-Anode Aceton, Isovaleraldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (FICHTER, KUHN, *Helv.* **7**, 172). Die wäßr. Lösung liefert beim Schütteln mit Sauerstoff in Gegenwart von Blutkohle (WARBURG, NEGELEIN, *Bio. Z.* **113**, 279; W., *B.* **58**, 1006; vgl. FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 130) oder von mit Wasserstoff reduziertem metallischem Eisen (HANDOVSKY, *H.* **176**, 83; vgl. WIELAND, FRANKE, *A.* **469**, 284) Isovaleraldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak. Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart von Blutkohle: W., N., *Bio. Z.* **113**, 279; N., *Bio. Z.* **142**, 501. Geschwindigkeit der Oxydation von Leucin in Gegenwart von Kohle und Blausäure: W., *Bio. Z.* **136**, 275. Über die hemmende Wirkung von Äthylcarbylamin, Propionitril und Isovaleronitril auf die Oxydation des Leucins durch Sauerstoff an Häminkohle vgl. TODA, *Bio. Z.* **172**, 24, 27. Oxydation durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Chlorogensäure: OPARIN, *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 542; *C.* **1925** II, 728. Geschwindigkeit der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 504; mit Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 564; *C.* **1927** I, 1902. Zur Einw. von siedendem Wasserstoffperoxyd vgl. a. ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **144**, 239. Oxydation mit einem Gemisch aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure: LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 4; mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart und Abwesenheit von Glucose: FEARON, MONTGOMERY, *Biochem. J.* **18**, 580; mit Zinkpermanganat-Lösung: ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **143**, 130. Einw. von Hypochlorit auf Leucin: WRIGHT, *Biochem. J.* **20**, 530. Beim Behandeln von Leucin mit 2 Mol Alkalihypobromit-Lösung erhält man Isovaleronitril und ein stechend riechendes öliges Bromimin, das durch sofortiges Ausäthern isoliert werden kann und bei der Reduktion mit verd. Jodwasserstoffsäure in Isovaleraldehyd und Ammoniak zerfällt; bei Verwendung von mehr Hypobromit-Lösung entsteht nur Isovaleronitril (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* **456**, 16). Hydrolyse von Leucin bei 100° in Gegenwart von Kohle: WUNDERLY, *Ph. Ch.* **112**, 188; vgl. a. FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 130[1]). Gleichgewicht der Reaktion mit Formaldehyd in Wasser bei 25°: SVEHLA, *B.* **56**, 336. Reaktion mit Benzochinon und Toluchinon: COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320; mit Chloranil in wäßr. Suspension bei 37° (durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt): HILPERT, *Bio. Z.* **166**, 85. Einw. verschiedener Zucker in wäßr. Lösung: GRÜNHUT, WEBER, *Bio. Z.* **121**, 119. Liefert beim Erhitzen mit d-Glucose in Glycerin auf 120—130° Isovaleraldehyd, 5-Oxymethyl-furfurol, Melanoidin und Kohlendioxyd; mit l-Arabinose entstehen vermutlich Isovaleraldehyd und Furfurol (AKABORI, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 673; *C.* **1928** I, 1757). Wärmetönung der Einw. von Milchsäure: MEYERHOF, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 56; *C.* **1922** III, 1235.

Leucin wird durch Tyrosinase in Gegenwart gewisser Phenole (p-Kresol, Brenzkatechin, Resorcin) desaminiert und oxydiert (HAPPOLD, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 98; ROBINSON, MCCANCE, *Biochem. J.* **19**, 252). Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation von Leucin durch Tyrosinase in Gegenwart von p-Kresol: R., MCC., *Biochem. J.* **19**, 252. Liefert bei der Einw. von Bac. proteus vulgaris in Gegenwart von Glycerin enthaltender, eiweißfreier Nährsalz-Lösung und Aluminiumphosphat d-Leucinsäure; durch Einw. von Bac. subtilis unter denselben Versuchsbedingungen erhält man l-Leucinsäure (ARAI, *Bio. Z.* **122**, 254, 255). In

[1]) Vgl. a. S. 774 Anm.

einer Nährsalz-Lösung, die außerdem noch Milchzucker sowie Uranylphosphat an Stelle von Aluminiumphosphat enthält, bilden sich bei der Einw. von Bac. proteus vulgaris Bernsteinsäure und Isoamylamin (A.). Über den Abbau durch Schimmelpilze vgl. TERROINE, Mitarb., *C. r.* **178**, 1490. Nitrifikation von Leucin in Lehmboden: BATHAM, *Soil Sci.* **20**, 337, 341; *C.* **1926** I, 1476. Über Abspaltung von Ammoniak aus Leucin in der überlebenden Leber vgl. BORNSTEIN, ROESE, *Bio. Z.* **212**, 129. — Über das physiologische Verhalten und das Schicksal von Leucin im tierischen Organismus vgl. ferner H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 438; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1276.

Analytisches; Salze des l(−)-Leucins.

Leucin gibt mit 4-Nitro-benzoylchlorid in siedender 2n-Soda-Lösung (wie andere α-Aminosäuren) eine dunkelweinrote bis violettblaue, vorübergehende Färbung (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757). Empfindlichkeit dieser Reaktion: W., B., *Helv.* **7**, 758. Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 360; WERNER, *Mikroch.* **1**, 33, 36; *C.* **1924** I, 1981. Bestimmung durch potentiometrische Titration mit Säuren und Laugen: ECKWEILER, NOYES, FALK, *J. gen. Physiol.* **3**, 294; *C.* **1921** I, 614; HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 445; *C.* **1924** I, 435; mit Salzsäure unter Verwendung einer Chinhydron-Elektrode: HARRIS, *Soc.* **123**, 3297; durch konduktometrische Titration mit Natronlauge: WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 288. Alkalimetrische Titration in alkoh. Lösung mit Phenolphthalein als Indikator: WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2988; FOREMAN, *Biochem. J.* **14**, 466; vgl. a. HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 506, 513; *C.* **1924** I, 1421. Mikrotitration mit 0,01 n-Kalilauge in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Thymolphthalein: GRASSMANN, HEYDE, *H.* **183**, 36. Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizaringelb für sich oder im Gemisch mit anderen Aminosäuren, insbesondere Arginin und mit Dipeptiden: FELIX, MÜLLER, *H.* **171**, 6. Quantitative Bestimmung von Leucin durch folgeweise Umsetzung mit Formaldehyd und Kaliumdicarbonat und Messung des entstandenen Kohlendioxyd-Volumens: ASCHMARIN, *Arch. biol. Nauk* **23**, 351; *C.* **1926** I, 3418. Zur Bestimmung nach VAN SLYKE vgl. GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665. Die Umsetzung von Leucinäthylesterhydrochlorid mit Arylmagnesium-bromiden zu [α-Amino-isoamyl]-diaryl-carbinolen kann vielleicht zur Bestimmung von endständigen Leucingruppen in Peptiden dienen (BETTZIECHE, *H.* **161**, 188).

$C_6H_{13}O_2N + HCl + H_2O$ (TAKAHASHI, YAGINUMA, *Pr. Acad. Tokyo* **4**, 561). — Doppelsalz mit Natriumphosphat: C. F. BOEHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 420910; *C.* **1926** I, 2384; *Frdl.* **15**, 1674. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 104. [GERISCH]

Derivate des l(−)-Leucins.

l(+)-Leucinäthylester $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 441). Kp_{14}: 88—90° (KODAMA, *Japan. J. Chem.* **1**, 90; *C.* **1923** III, 205); Siedepunktskurve für Drucke bis ca. 500 mm: TAKAHASHI, YAGINUMA, *Pr. Acad. Tokyo* **4** [1928], 563. Rotationsdispersion in alkoh. Lösung (λ = 450—700 mμ): OKINAKA, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 53. — Gibt mit Thiophosgen in Äther Thiocarbonyl-l-leucinäthylester, mit Schwefelkohlenstoff in siedendem Alkohol Thiocarbonyl-bis-l-leucinäthylester (Ko.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch Hefepolypeptidase bei 40° und p_H 6,4 und 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 667. Physiologisches Verhalten: ARAI, *Bio. Z.* **136**, 209. — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Existiert nach TAKAHASHI, YAGINUMA (*Pr. Acad. Tokyo* **4**, 561; *C.* **1929** I, 991) außer in der bekannten Form vom Schmelzpunkt 119°[1]) in einer zweiten metastabilen Form, die aus heiß gesättigten alkoholisch-salzsauren Lösungen auskrystallisiert und bei Zimmertemperatur leicht in die erste Form übergeht.

l(+)-Leucinanhydrid(?) $C_{12}H_{24}O_3N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO]_2O$ (H 442)[2]). *B.* Bei 60-tägiger Einw. von Pankreatin auf Casein (FRÄNKEL, Mitarb., *Bio. Z.* **145**, 228, 240). — Amorph. F: 255°. Unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{16}$: + 7,5° (Wasser; c = 0,1); die Drehung sinkt nach 7 Tagen auf + 6,2°.

[l-Leucyl]-glycin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 442; E I 518). *B.* Bei der Hydrolyse von l-Leucyl-glycyl-l-alanin durch 1n-Natronlauge bei 37°, neben anderen Produkten (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *H.* **170**, 149, 155). — Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: ABDERHALDEN, FODOR, *Fermentf.* **2**, 79; *C.* **1918** II, 738. —

[1]) Vgl. dagegen die abweichende Angabe im Hauptwerk.

[2]) Diese Verbindung wird von FRÄNKEL als Derivat des d(+)-Leucins angesehen, das aus ursprünglich gebildetem l(−)-Leucin durch langdauernde Einw. des Pankreatins entstanden sein soll; es ist indessen zu beachten, daß verschiedene Derivate des l(−)-Leucins rechtsdrehend sind.

Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge und 1n-Salzsäure bei 37°: A., B., *H.* **170**, 150, 151.

[l-Leucyl]-diglycyl-glycin $C_{12}H_{22}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 442; E I 519). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Salzsäure bei 40°: ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **170**, 144; durch 0,25n-Natronlauge bei 38—40°: A., S.; durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., BROCKMANN, *H.* **170**, 151, 152; durch Phosphatpuffer-Lösung (p_H 7,8) bei 37°: A., B.

[l-Leucyl]-tetraglycyl-glycin $C_{16}H_{28}O_7N_6$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-tägige Einw. von 25%igem Ammoniak auf [d-α-Brom-isocaproyl]-tetraglycyl-glycin bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 200; *C.* **1929** I, 2318). — Körniges Pulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich allmählich von 222° an. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +9,4° (1n-Natronlauge; c = 2,6). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., F., *Fermentf.* **10**, 210. — Hydrolyse durch Erepsin und Trypsin + Kinase: A., SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 186; *C.* **1929** I, 2316; A., F., *Fermentf.* **10**, 196, 211, 212.

[l-Leucyl]-pentaglycyl-glycin $C_{18}H_{31}O_8N_7$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (E I 519). Adsorption an Tierkohle aus wäßr. Lösung: ABDERHALDEN, FODOR, *Fermentf.* **2**, 85, 86; *C.* **1918** II, 738; *Koll.-Z.* **27** [1920], 53. — Hydrolyse durch Erepsin und Trypsin + Kinase: A., SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 186; *C.* **1929** I, 2316.

[l-Leucyl]-hexaglycyl-glycin, [l-Leucyl]-heptaglycin $C_{20}H_{34}O_9N_8$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 442). Wird durch Trypsin + Kinase nicht angegriffen; Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHLATTER, *B.* **60**, 1909; W.-L., Mitarb., *B.* **61**, 304, 305.

[l-Leucyl]-oktaglycyl-glycin, [l-Leucyl]-enneaglycin $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10}$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_8 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 442). Wird durch Trypsin + Kinase nicht angegriffen; Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304, 305.

[l-Leucyl]-glycyl-l-alanin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 442; E I 519; dort als [l-Leucyl]-glycyl-d-alanin bezeichnet). Krystalle (aus alkoh. Ammoniak). F: 245—246°; $[\alpha]_D^{20}$: +19,5° (Wasser) (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 456; *C.* **1928** II, 574). — Wird durch 1n-Natronlauge in l(—)-Leucin, Glycyl-l-alanin, [l-Leucyl]-glycin und l(+)-Alanin gespalten (A., B., *H.* **170**, 149, 155). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Salzsäure, durch 1n-Natronlauge und durch Phosphatpuffer-Lösung (p_H 7,8) bei 37°: A., B., *H.* **170**, 151, 152; durch Natronlauge bei p_H 8,2—13,7 bei 38—40°: A., SICKEL, *H.* **170**, 142. — Wird durch Erepsin, aber nicht durch Trypsin + Kinase gespalten (A., B., *Fermentf.* **9**, 460).

[l-Leucyl]-[dl-α-amino-butyryl]-[dl-α-amino-buttersäure] $C_{14}H_{27}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-[dl-α-amino-butyryl]-[dl-α-amino-buttersäure] und konz. Ammoniak bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 435; *C.* **1928** II, 573). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 240° (korr.; Zers.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., B., *Fermentf.* **9**, 437. — Gibt eine blauviolette Biuretreaktion.

[l-Leucyl]-l-valin $C_{11}H_{22}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ (H 442; dort als [l-Leucyl]-d-valin bezeichnet). *B.* Zur Bildung durch Einw. von Ammoniak auf [d-α-Brom-isocaproyl]-l-valin vgl. ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **9**, 468; *C.* **1928** II, 576. — Stäbchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Sintert bei 172°, erstarrt wieder und schmilzt dann zwischen 256° und 273°. Verliert an der Luft Krystallwasser und sintert dann erst bei 220°. Reagiert schwach sauer. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin und Trypsin + Kinase: A., S., *Fermentf.* **9**, 481; *C.* **1928** II, 576. — Gibt die Ninhydrin-Reaktion. — $CuC_{11}H_{20}O_3N_2$. Hellblaue mikroskopische Blättchen. Ist in wäßr. Lösung rechtsdrehend.

l(—)-Dimethylleucin $C_8H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in optisch unreiner Form beim Aufbewahren von stark racemisierter l-α-Brom-isocapronsäure mit 25%iger Dimethylamin-Lösung; Reinigung erfolgt über den Äthylester (KARRER, *Helv.* **4**, 93). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 185°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Ist in wäßr. Lösung linksdrehend.

Äthylester $C_{10}H_{21}O_2N$ = $(CH_3)_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von l(—)-Dimethylleucin in absol. Alkohol (KARRER, *Helv.* **4**, 93). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 195—199°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 140—150° N.N-Dimethyl-leucinol (S. 748).

l-(—)-Formylleucin $C_7H_{13}O_3N$ = $HCO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 443). *B.* Zur Bildung durch Spaltung von dl-Formylleucin mit Brucin vgl. ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4** [1921], 317.

l(—)-Acetylleucin $C_8H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf l(—)-Leucin in wäßr. Natronlauge (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 322). Beim Einleiten von Keten in eine wäßr. Lösung von l(—)-Leucin (BERGMANN, D. R. P. 453577; *C.* **1928** I, 2663; *Frdl.* **16**, 237). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 155°, schmilzt bei 167°; die wiedererstarrte Schmelze zeigt Schmelzpunkt 155° (K., E., W.). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (K., E., W.). $[\alpha]_D^{16}$: —12,1° (Alkohol; p = 5) (K., E., W.).

l(—)-Chloracetyl-leucin $C_8H_{14}O_3NCl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 443; E I 519). *B.* Durch Spaltung von dl-Chloracetyl-leucin mit d-α-Phenäthylamin in wäßr. Lösung (ABDERHALDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* **214**, 159). — F: 131° (korr.) (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 290). $[\alpha]_D^{20}$: —13,4° (absol. Alkohol; c = 1) (A., SCH.). — Bei der Behandlung von l(—)-Chloracetyl-leucin mit Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid unter Kühlung und nachfolgenden Einw. auf l(+)-Leucinäthylester in Chloroform + Äther unter Eiskühlung wurde einmal eine Verbindung $C_8H_{13}O_3N$ (Krystalle; F: 150°; $[\alpha]_D$: —22,4° in Methanol) erhalten (A., ROSSNER, *H.* **163**, 263). — Wird durch Proteinase aus Pankreas nicht angegriffen; Geschwindigkeit der Spaltung durch Carboxy-Polypeptidase aus Hefe: WALDSCHMIDT-LEITZ, PURR, *B.* **62**, 2225. — d-α-Phenäthylaminsalz $C_8H_{14}O_3NCl + C_8H_{11}N$. Nadeln (aus Wasser). F: 178° (A., SCH., *Bio. Z.* **214**, 159).

l(—)-Acetylleucin-methylester $C_9H_{17}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l(—)-Acetylleucin und Diazomethan in Alkohol + Äther (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 322). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 74—75°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{16}$: —17,2° (Wasser; p = 3).

Acetyl-l-leucin-äthylester $C_{10}H_{19}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von l(+)-Leucinäthylester mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad in 80%iger Ausbeute (CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 323; vgl. E. FISCHER, *B.* **34** [1901], 449). — Kp_1: 101—103°; Kp_2: 114° (CH., P.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol linksdrehendes Leucinol (S. 748) (KARRER, *Helv.* **4**, 90). Gibt bei kurzem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und nachfolgendem Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung 5-Äthoxy-2-methyl-4-isobutyl-oxazol (K., GRÄNACHER, *Helv.* **7**, 777).

Chloracetyl-l-leucin-äthylester $C_{10}H_{18}O_3NCl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l(+)-Leucinäthylester und Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (GRÄNACHER, *Helv.* **8**, 216). — Dickflüssiges Öl. Kp_{15-18}: 164—166°.

Acetyl-l-leucin-amid $C_8H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Acetyl-l-leucin-äthylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120—140° (GRÄNACHER, *Helv.* **8**, 217). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 200—202°.

[d-α-Brom-propionyl]-l-leucyl-glycyl-l-alanin $C_{14}H_{24}O_5N_3Br$ = $CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Leucyl]-glycyl-l-alanin (S. 863) durch Einw. von d-α-Brom-propionylchlorid in kalter 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 457; *C.* **1928** II, 574). — Krystalle (aus Wasser). F: 157—158° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, Chloroform, Petroläther und Toluol. $[\alpha]_D^{20}$: —28,0° (Wasser; c = 1), +12,9° (Alkohol; c = 5).

[d-α-Brom-propionyl]-l-leucyl-l-valin $C_{14}H_{25}O_4N_2Br$ = $CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Leucyl]-l-valin (S. 863) durch Einw. von d-α-Brom-propionylchlorid in kalter 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **9**, 472; *C.* **1928** II, 576). — Wasserfreie Nadeln (aus Alkohol); Blättchen mit 1 H_2O (aus Essigester). Sintert bei 157°, schmilzt bei ca. 165°, zersetzt sich bei ca. 183°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Essigester, schwer in Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —34,4° (Alkohol; c = 5,5).

Butyryl-l-leucin-äthylester $C_{12}H_{23}O_3N$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von l(+)-Leucinäthylester mit Buttersäureanhydrid auf dem Wasserbad (KARRER, Mitarb., *Helv.* **8**, 209). — $Kp_{ca.\,1}$: 126—127°. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und nachfolgenden Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung 5-Äthoxy-2-propyl-4-isobutyl-oxazol.

[dl-β-Chlor-butyryl]-l-leucyl-tetraglycyl-glycin $C_{20}H_{33}O_8N_6Cl$ = $CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Leucyl]-tetraglycylglycin und dl-β-Chlor-butyrylchlorid in kalter 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 208; *C.* **1929** I, 2319). — Pulver (aus Alkohol + Äther). Verfärbt sich von 215° an und zersetzt sich allmählich. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Äther und Wasser.

[α-Brom-isobutyryl]-l-leucin $C_{10}H_{18}O_3NBr = (CH_3)_2CBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Leucin und α-Brom-isobutyrylbromid in 2n-Natronlauge (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 180). — Krystalle (aus Methanol beim Verdunsten). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei mehrtägiger Einw. von 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° linksdrehendes 3.6-Dioxo-2.2-dimethyl-5-isobutyl-piperazin und eine Verbindung, die beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 180° in inakt. 3.6-Dioxo-2.2-dimethyl 5-isobutyl-piperazin übergeht.

[α.δ-Dibrom-n-valeryl]-l-leucin $C_{11}H_{19}O_3NBr_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Leucin und α.δ-Dibrom-n-valerylchlorid in 1n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **159**, 166). — Hellgelb, amorph. — Gibt bei mehrtägiger Einw. von 25%igem Ammoniak bei 38—40° wenig Prolyl-l-leucin, sehr geringe Mengen einer Verbindung der Zusammensetzung $C_5H_9O_2N + {}^1/_2 H_2O$ (Blättchen; F: 190—192° [Zers.]) und amorphe Produkte.

[d-Methyläthylacetyl]-l-leucin-äthylester $C_{13}H_{25}O_3N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l(+)-Leucinäthylester und dem Chlorid der rechtsdrehenden Methyläthylessigsäure in absol. Äther unter Kühlung (KARRER, Mitarb., *Helv.* **8**, 210). — Öl. Kp_2: 132—133°. — Gibt bei kurzem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform opt.-akt. 5-Äthoxy-2-sek.-butyl-4-isobutyl-oxazol.

[d-α-Brom-isocaproyl]-l-leucin $C_{12}H_{22}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. F: 143° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 526; *C.* **1928** II, 580). $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (Essigester; c = 6), +7,5° (Alkohol; c = 3).

Carbonyl-bis-[l-leucin-äthylester] $C_{17}H_{32}O_5N_2 = OC[NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ (H 444). *B.* Man fügt abwechselnd 6n-Natronlauge und eine Lösung von Phosgen in Toluol zu einer mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlten wäßrigen Lösung von l(+)-Leucinäthylester-hydrochlorid (GRÄNACHER, LANDOLT, *Helv.* **10**, 813). — Kp_{15}: 170—180°. — Geht bei wiederholter Destillation im Vakuum in 5-Isobutyl-hydantoin-[α-isocapronsäure]-(3)-äthylester über.

Thiocarbonyl-bis-[l-leucin-äthylester] $C_{17}H_{32}O_4N_2S = SC[NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus l(+)-Leucinäthylester und Schwefelkohlenstoff in siedendem Alkohol (KODAMA, *Japan. J. Chem.* **1**, 87; *C.* **1923** III, 205). — Gelbes Öl (aus Benzol). Ist in alkoh. Lösung linksdrehend. — Liefert beim Destillieren im Hochvakuum und Kochen des Destillats mit alkoh. Ammoniak inakt. 5-Isobutyl-2-thio-hydantoin-[α-isocapronsäure]-(3)-äthylester.

Thiocarbonyl-l-leucin-äthylester $C_9H_{15}O_2NS = SC:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l(+)-Leucinäthylester und Thiophosgen in Äther unter Kühlung mit Eis (KODAMA, *Japan. J. Chem.* **1**, 90; *C.* **1923** III, 205). — Öl von beißendem Geschmack. $Kp_{0,2}$: 79°. Ist in Benzol-Lösung rechtsdrehend. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak inakt. 5-Isobutyl-2-thio-hydantoin.

Glycyl-l-leucin $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 444; E I 520). *B.* Bei der Spaltung von Diglycyl-l-leucin durch Hefepolypeptidase bei p_H 7,0—7,4 (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 30). — F: 249—250° (korr.; Zers.) (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 290). Adsorption an Tierkohle: ABDERHALDEN, FODOR, *Fermentf.* **2**, 78, 82, 84, 86; *C.* **1918** II, 738; *Koll.-Z.* **27** [1920], 53. $[\alpha]_D^{18}$: —37,2° (Wasser; p = 5) (B., Z.); Drehungsvermögen für blaues Licht: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **164**, 44. Zeigt in 0,01m-wäßr. Lösung oberhalb 220 mμ keine selektive Absorption (SHIBATA, ASAHINA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2** [1927], 331). Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (potentiometrisch bestimmt): K_S: $10^{-3,18}$, k_W/K_B: $10^{-8,29}$ (SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1928], 630).

Gibt bei mehrtägigem Kochen mit Wasser schwach rechtsdrehendes, bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser oder verd. Salzsäure auf 150—160° im Rohr inakt. 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **139**, 154, 160, 167). Bei der Einw. von verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur erfolgt keine Racemisierung (LEVENE, STEIGER, *J. biol. Chem.* **76**, 300, 313). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge und 1n-Salzsäure bei 38—40° bzw. bei 37°: ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **170**, 143; A., BROCKMANN, *H.* **170**, 150, 151; durch 1n-Natronlauge in Gegenwart von d-Alanin bei 38—40°: A., S.; in Gegenwart von 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin: A., MAHN, *H.* **169**, 221. Über die Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf Glycyl-l-leucin vgl. ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **168**, 210, 213. Liefert bei 1-stdg. Erwärmen mit 1 Mol Acetanhydrid in Eisessig Acetylglycyl-l-leucin, bei kurzem Erhitzen mit 5 Tln. Acetanhydrid Acetylglycyl-dl-leucin (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 291). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin: GRASSMANN, *H.* **167**, 210; KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 282; *C.* **1929** II, 580; durch Erepsin: K.; LEVENE, BASS, STEIGER, *J. biol. Chem.* **81**, 228; durch Hefe-Dipeptidase: GR.; durch Hefemacerationssaft: ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 323; *C.* **1921** III, 296.

$Cu(C_8H_{15}O_3N_2)_2$. Dunkelblau, amorph. Drehungsvermögen von wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration für blaues Licht: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **164**, 43. — $AgC_8H_{15}O_3N_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (A., BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 455; *C.* **1928** II, 574). Färbt sich am Licht braun.

Acetylglycyl-l-leucin $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von Glycyl-l-leucin mit 1 Mol Acetanhydrid in Eisessig auf dem Wasserbad (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 291). — Blättchen (aus Aceton + Äther). F: 129—130° (korr.; Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig. $[\alpha]_D^{18}$: —25,6° (Wasser; p = 2,6). — Geht bei ½-stdg. Erwärmen mit 1 Mol Acetanhydrid in Eisessig in Acetylglycyl-dl-leucin über.

[d-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-leucin $C_{14}H_{25}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 444). Hygroskopisch. F: 99° (korr.) (ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 321; *C.* **1921** III, 297).

[l-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-leucin $C_{14}H_{25}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von l-α-Brom-isocaproylchlorid auf überschüssiges Glycyl-l-leucin in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 318; *C.* **1921** III, 297). — Hygroskopische Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 167° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Chloroform und Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: —27,2° (absol. Alkohol).

Carbonyl-bis-[glycyl-l-leucin] $C_{17}H_{30}O_7N_4 = CO[NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **168**, 206). Durch Einw. von Phosgen in Toluol auf eine alkal. Lösung von Glycyl-l-leucin (A., K., *H.* **168**, 207). — Wurde einmal in Form von Krystallen von bitterem und saurem Geschmack erhalten. F: ca. 135°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum: A., K. — Zersetzt sich beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Bildung von Acetaldehyd und anderen Produkten; Geschwindigkeit dieser Reaktion: A., K., *H.* **168**, 214.

Diglycyl-l-leucin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Wird durch Hefepolypeptidase bei p_H 7,0—7,4 in Glycyl-l-leucin und Glycin gespalten (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 30).

[dl-α-Brom-isocaproyl]-diglycyl-l-leucin $C_{16}H_{28}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diglycyl-l-leucin und 1,2 Mol dl-α-Brom-isocaproylbromid in verd. Natronlauge (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 183; *C.* **1929** I, 2316). — F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, sehr schwer in heißem Wasser.

[l-Leucyl]-triglycyl-l-leucin $C_{18}H_{33}O_6N_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 445). Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304; durch polypeptidasehaltige Hefe-Protease bei 40° und p_H 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 664.

[l-Leucyl]-glycyl-l-leucin $C_{14}H_{27}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 445; E I 120). Beginnt sich bei 228° zu bräunen und zersetzt sich bei 246—251° (ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 321; *C.* **1921** III, 297). Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser (A., H.). $[\alpha]_D^{20}$: —19,8° (10%iges Ammoniak) (A., H.; vgl. E. FISCHER, STEINGROEVER, *A.* **365** [1909], 177). Drehungsvermögen wäßr. Lösungen des freien [l-Leucyl]-glycyl-l-leucins und seines Kupfersalzes für blaues Licht: A., SCHNITZLER, *H.* **164**, 45. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf ca. 150° Glycin, Leucin und sehr wenig 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin (A., KOMM, *H.* **134**, 124). Gibt die Biuretreaktion (A. H.). — Wird durch Erepsin, Trypsin und Trypsin + Kinase gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 185; *C.* **1929** I, 2316). Geschwindigkeit der Spaltung durch polypeptidasehaltige Hefe-Protease: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 664.

Chloracetyl-l-leucyl-glycyl-l-leucin $C_{16}H_{28}O_5N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 520). Vgl. dazu ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 321; *C.* **1921** III, 297.

Glycyl-l-leucin-äthylester $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Veresterung von Glycyl-l-leucin mit alkoh. Salzsäure (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **168**, 204). — $C_{10}H_{20}O_3N_2 + HCl$ (bei 110° im Vakuum). Krystalle (aus Alkohol). F: 161—162°.

Carbonyl-bis-[glycyl-l-leucin-äthylester] $C_{21}H_{38}O_7N_4 = CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Phosgen in Toluol auf Glycyl-l-leucin-äthylester in 6n-Natronlauge (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **168**, 205). — Dickes Öl; wurde einmal als dicker Krystallbrei erhalten. Färbt sich bei 190° gelb, zersetzt sich bei 270—290°. Ultraviolett-Absorptionsspektrum: A., K. — Einw. von Phthalsäureanhydrid bei 170°: A., K., *H.* **168**, 207. — Wird durch Pankreatin in 1%iger Soda-Lösung nicht gespalten.

Glycyl-l-leucyl-glycyl-l-alanin $C_{13}H_{24}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Gibt bei der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37° Glycyl-l-alanin, l(−)-Leucin und Glycin (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *H.* **170**, 149, 156). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., B., *H.* **170**, 152; durch Natronlauge verschiedener Konzentration bei 38—40°: A., SICKEL, *H.* **170**, 142.

Glycyl-l-leucyl-glycyl-l-leucin $C_{16}H_{30}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 520). Sehr leicht löslich in Wasser (ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 322; *C.* **1921** III, 297). — Wird durch Hefemacerationssaft gespalten (A., H.). Spaltung durch Erepsin und Trypsin + Kinase: A., SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 185; *C.* **1929** I, 2316.

[dl-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-leucyl-glycin $C_{16}H_{28}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-l-leucyl-glycin und dl-α-Brom-isocaproylbromid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 182; *C.* **1929** I, 2316). — Nadeln (aus Chloroform). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, sehr schwer in heißem Wasser.

[l-Leucyl]-triglycyl-l-leucyl-oktaglycyl-glycin $C_{36}H_{60}O_{15}N_{14} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_8\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 445). Wird durch Erepsin rasch, durch Trypsin + Kinase langsam gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 186; *C.* **1929** I, 2316).

l-Leucyl-triglycyl-l-leucyl-triglycyl-l-leucyl-oktaglycyl-glycin $C_{48}H_{80}O_{19}N_{18} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_8\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 445). Wird durch Erepsin, aber nicht durch Trypsin + Kinase gespalten (WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304; ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 186; *C.* **1929** I, 2316).

l-Leucyl-glycyl-l-leucyl-glycyl-l-leucin $C_{22}H_{41}O_6N_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 520). Spaltung durch Erepsin und Trypsin + Kinase: ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 185; **1929** I, 2316

[l-Alanyl]-l-leucin $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 445; E I 521; dort als d-Alanyl-l-leucin bezeichnet). *B.* Durch Erwärmen von p-Toluolsulfonyl-l-alanyl-l-leucin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 65° (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 224). Beim Erhitzen von Casein mit 10%iger Schwefelsäure auf 80° (ABDERHALDEN, *H.* **131**, 293). — Krystalle (aus Wasser). F: 272° (Zers.) (A.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (A.). $[\alpha]_D^{20}$: −17,3° (Wasser; p = 5) (SCH.).

[l-Alanyl]-l-leucyl-glycyl-l-alanin $C_{14}H_{26}O_5N_4 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-propionyl]-l-leucyl-glycyl-l-alanin und konz. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 458; *C.* **1928** II, 574). — Amorph. Zersetzt sich zwischen 160° und 240°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: −28,0° (Wasser; c = 4). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Salzsäure, durch 1n-Natronlauge und durch Phosphatpuffer-Lösung (p_H 7,8) bei 37°: A., B., *H.* **170**, 151, 152. Wird durch Trypsin-Kinase und durch Erepsin gespalten (A., B., *Fermentf.* **9**, 460). — Gibt in wäßr. Lösung mit Phosphorwolframsäure eine Fällung, die sich in überschüssiger Phosphorwolframsäure-Lösung wieder auflöst (A., B., *Fermentf.* **9**, 458). Gibt eine rosa Biuretreaktion (A., B., *Fermentf.* **9**, 458).

[l-Alanyl]-l-leucyl-l-valin $C_{14}H_{27}O_4N_3 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben einem vermutlich nicht einheitlichen optischen Isomeren bei der Einw. von 25%igem Ammoniak auf [d-α-Brom-propionyl]-l-leucyl-l-valin bei 25° (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **9**, 473; *C.* **1928** II, 576). — Stäbchen (aus Wasser). F: 243—245° (Zers.). 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,44 g; sehr schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$: −60,2° (Wasser; c = 4). Absorptionsspektrum: A., S., *Fermentf.* **9**, 464. — Spaltung durch verd. Natronlauge bei 38—40°: A., S., *H.* **170**, 144. — Wird durch Erepsin, aber nicht durch Trypsin + Kinase gespalten (A., S., *Fermentf.* **9**, 482). — Gibt eine rotviolette Biuretreaktion (A., S., *Fermentf.* **9**, 474).

Chloracetyl-l-alanyl-l-leucyl-glycyl-l-alanin $C_{16}H_{27}O_6N_4Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Alanyl]-l-leucyl-glycyl-l-alanin und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 459; *C.* **1928** II, 574). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigester beim Verdunsten). F: ca. 143—147°. Löslich in Alkohol, Essigester und Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: −45,5° (Alkohol; c = 3).

Chloracetyl-l-alanyl-l-leucyl-l-valin $C_{16}H_{28}O_5N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Alanyl]-l-leucyl-l-valin und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.*

9, 476; *C.* **1928** II, 576). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Essigester, sehr schwer in Chloroform, Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —69,6° (Alkohol; c = 2,5).

Glycyl-l-alanyl-l-leucyl-glycyl-l-alanin $C_{16}H_{29}O_6N_5$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Chloracetyl-l-alanyl-l-leucyl-glycyl-l-alanin und 25%igem Ammoniak bei 20° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 459; *C.* **1928** II, 574). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 232° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —70,6° (Wasser; c = 3,5). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge und durch 1n-Salzsäure bei 37°: A., B., *Fermentf.* **9**, 461. — Wird weder durch Trypsin-Kinase noch durch Erepsin gespalten. — Gibt eine rote Biuretreaktion. Gibt in wäßr. Lösung mit Phosphorwolframsäure eine farblose Fällung, die sich in überschüssiger Phosphorwolframsäure löst.

Glycyl-l-alanyl-l-leucyl-l-valin $C_{16}H_{30}O_5N_4$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-l-alanyl-l-leucyl-l-valin und 25%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **9**, 477; *C.* **1928** II, 576). — Krystallines Pulver mit 2 H_2O (aus Wasser). F: ca. 240° (Zers.). 150 cm³ heißes Wasser lösen 0,4 g. Gibt in Wasser leicht übersättigte Lösungen. Quillt in Alkohol, ohne sich merklich zu lösen. $[\alpha]_D^{21}$: —98,4° (Wasser; c = 1). Geschwindigkeit der Spaltung durch Natronlauge verschiedener Konzentration und durch 1n-Salzsäure bei 38° bis 40°: A., S., *H.* **170**, 142, 144. — Spaltung durch Erepsin und Trypsin + Kinase: A., S., *Fermentf.* **9**, 482. — Gibt eine rosa Biuretreaktion (A., S., *Fermentf.* **9**, 477).

[d-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-alanyl-l-leucyl-valin $C_{22}H_{39}O_6N_4Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-l-alanyl-l-leucyl-l-valin und d-α-Brom-isocaproylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **9**, 478; *C.* **1928** II, 576). — Gelbliche Lamellen (aus Alkohol und Essigester). F: 187°; zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts. Unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{19}$: —34,8° (Alkohol; c = 2,5).

[l-Leucyl]-glycyl-l-alanyl-l-leucyl-l-valin $C_{22}H_{41}O_6N_5$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-alanyl-l-leucyl-l-valin und 25%igem Ammoniak bei 25° (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **9**, 479; *C.* **1928** II, 576). — Amorphes Pulver (aus Methanol oder Alkohol durch Äther, Essigester oder Benzol gefällt). Enthält lufttrocken 2,5 H_2O, nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 105° 1 H_2O. Sintert bei 189° und schmilzt unter Zersetzung bei 205° (unkorr.). Wird von Wasser schwer benetzt und geht dann in eine schleimige Masse über, die sich leicht löst; quillt in absol. Alkohol auf und löst sich dann, quillt auch in Essigester, ohne sich indessen zu lösen. Unlöslich in Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{18}$: —60,4° (Methanol; c = 4). — Spaltung durch Erepsin und Trypsin + Kinase: A., S., *Fermentf.* **9**, 483. — Gibt eine rötliche Biuretreaktion.

[β-Amino-butyryl]-l-leucyl-tetraglycyl-glycin $C_{20}H_{35}O_8N_7$ = $CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot [NH\cdot CH_2\cdot CO]_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf [β-Chlor-butyryl]-l-leucyl-tetraglycyl-glycin bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 208; *C.* **1929** I, 2319). — Pulver (aus Wasser durch Alkohol gefällt). Verfärbt sich von 223° an. — Spaltung durch Trypsin + Kinase: A., F., *Fermentf.* **10**, 212.

[l-Leucyl]-l-leucin $C_{12}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 445). F: 265°; $[\alpha]_D^{20}$: —14,0° (1n-Natronlauge; c = 4) (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 526; *C.* **1928** II, 580). — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37—38° nicht verseift (A., F., *Fermentf.* **9**, 531). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin und Erepsin: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304; A., F., *Fermentf.* **9**, 532.

Chloracetyl-l-leucyl-l-leucin $C_{14}H_{25}O_4N_2Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-Leucyl]-l-leucin und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 527; *C.* **1928** II, 580). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180—182°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —51,7° (Alkohol; c = 3).

[d-α-Brom-isocaproyl]-l-leucyl-l-leucin $C_{18}H_{33}O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Leucyl-l-leucin und d-α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 528; *C.* **1928** II, 580). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Petroläther und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —38,0° (Alkohol; c = 1,6).

Glycyl-l-leucyl-l-leucin $C_{14}H_{27}O_4N_3$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-l-leucyl-l-leucin und 25%igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 527; *C.* **1928** II, 580). — Nadeln (aus

Wasser oder verd. Alkohol). F: 232—234° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —67,0° (Alkohol; c = 3). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., F., *Fermentf.* **9**, 532. — Hydrolyse durch Trypsin und Erepsin: A., F. — Gibt die Biuretreaktion.

Di-l-leucyl-l-leucin, [l-Leucyl]-l-leucyl-l-leucin $C_{18}H_{35}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-l-leucyl-l-leucin und 25%igem Ammoniak bei 38° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 528; *C.* **1928** II, 580). — Amorph (aus alkoh. Ammoniak). Unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —51,4° (1n-Natronlauge; c = 3). — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37—38° in die entsprechende Racemverbindung(?) umgewandelt. — Gibt die Biuretreaktion.

Methylester $C_{19}H_{37}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verestern von Di-l-leucyl-l-leucin mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 285). — Krystalle (aus Methanol + Essigester). F: 140—145°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, schwer in Essigester und Äther. — Gibt beim Erhitzen auf 190° aktives 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin. — $C_{19}H_{37}O_4N_3 + HCl$. Nadeln (aus Methanol). F: 215°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Essigester, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —40,9° (Methanol; c = 4).

Chloracetyl-di-l-leucyl-l-leucin $C_{20}H_{36}O_5N_3Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Di-l-leucyl-l-leucin und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 528; *C.* **1928** II, 580). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 193° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —76,2° (Alkohol; c = 1).

[d-α-Brom-isocaproyl]-di-l-leucyl-l-leucin $C_{24}H_{44}O_5N_3Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Di-l-leucyl-l-leucin und d-α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 529; *C.* **1928** II, 580). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224°. Leicht löslich in heißem Methanol und Alkohol, schwer in kaltem Chloroform, Petroläther, Äther, Aceton, Essigester und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —70,6° (Alkohol; c = 0,3).

Glycyl-di-l-leucyl-l-leucin $C_{20}H_{38}O_5N_4$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-di-l-leucyl-l-leucin und 25%igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 529; *C.* **1928** II, 580). — Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —78,6° (1n-Natronlauge; c = 2). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., F., *Fermentf.* **9**, 532.

Tri-l-leucyl-l-leucin $C_{24}H_{46}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-di-l-leucyl-l-leucin und alkoh. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 530; *C.* **1928** II, 580). — Schwer löslich in Alkalilaugen. $[\alpha]_D^{20}$: —90,0° (1n-Natronlauge; c = 0,8). — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht gespalten.

Chloracetyl-tri-l-leucyl-l-leucin $C_{26}H_{47}O_6N_4Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Tri-l-leucyl-l-leucin und Chloracetylchlorid in verd. Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 530; *C.* **1928** II, 580). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —83,9° (Alkohol; c = 1).

[d-α-Brom-isocaproyl]-tri-l-leucyl-l-leucin $C_{30}H_{55}O_6N_4Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Tri-l-leucyl-l-leucin und d-α-Bromisocaproylchlorid in verd. Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 531; *C.* **1928** II, 580). — Krystalle (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{20}$: —94,6° (Alkohol; c = 0,4).

Glycyl-tri-l-leucyl-l-leucin $C_{26}H_{49}O_6N_5$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-tri-l-leucyl-l-leucin und alkoh. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 530; *C.* **1928** II, 580). — Schwer löslich in Wasser und Alkalilaugen. $[\alpha]_D^{20}$: —118,1° (1n-Natronlauge; c = 0,3). — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., F., *Fermentf.* **9**, 533.

Tetra-l-leucyl-l-leucin $C_{30}H_{57}O_6N_5$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-tri-l-leucyl-l-leucin und alkoh. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **9**, 531; *C.* **1928** II, 580). — Unlöslich in Wasser und in Alkalilaugen. — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht hydrolysiert.

b) ***In wäßriger Lösung rechtsdrehende α-Amino-isocapronsäure, d(+)-Leucin*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 446; E I 522). *B.* Findet sich in der Lymphe des Hundes nach intravenöser Injektion von dl-Leucin (ABDERHALDEN, LONDON, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 736; *C.* **1926** II, 2454). — Adsorption an Tierkohle: ABDERHALDEN, FODOR, *Fermentf.* **2**, 79; *C.* **1918** II, 738.

[d-Leucin]-äthylester $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{13}: 84° bis 85°; D_4^{20}: 0,92; α_D^{20}: —10,95° (unverdünnt; l = 10 cm) (CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1808).

[d-Leucyl]-glycin $C_8H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 522). Wird in wäßr. Lösung durch Bestrahlung mit Quarz-Quecksilber-Licht nicht verändert (ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **155**, 203). — Kupfersalz. Drehungsvermögen wäßr. Lösungen für blaues Licht: A., SCHNITZLER, *H.* **164**, 47.

d-Leucyl-glycyl-glycin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in optisch unreiner Form bei der Einw. von Hefemacerationssaft oder Pankreatin auf dl-Leucyl-glycyl-glycin (ABDERHALDEN, SINGER, *Fermentf.* **8** [1924/26], 192; vgl. GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 30). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: ca. 225° (A., S.). In wäßr. Lösung linksdrehend.

d-Leucyl-triglycyl-glycin $C_{14}H_{25}O_6N_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bleibt bei der Einw. von Hefemacerationssaft auf dl-Leucyl-triglycyl-glycin unverändert zurück (ABDERHALDEN, *Fermentf.* **8** [1924/26], 243). — Pulver (aus verd. Alkohol). $[\alpha]_D$: —27° (Wasser; p = 5).

[d-Leucyl]-glycyl-l-leucin $C_{14}H_{27}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [l-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-leucin und 25%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 319; *C.* **1921** III, 297). — Zersetzt sich bei 269° (korr.) (A., H.). Unlöslich in Wasser, löslich in starker Natronlauge (A., H.). $[\alpha]_D^{20}$: —18,8° (10%iges Ammoniak) (A., H.). — Wird durch Trypsin + Kinase, aber nicht durch Erepsin gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 185; *C.* **1929** I, 2316). — Gibt eine sehr starke Biuretreaktion (A., H.).

d(+)-Chloracetyl-leucin $C_8H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das l-α-Phenäthylaminsalz wird bei der Spaltung von Chloracetyl-dl-leucin mit l-α-Phenäthylamin als leichter löslicher Anteil erhalten (ABDERHALDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* **214**, 160). — Tafeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: +12,7° (absol. Alkohol; c = 1,6). — l-α-Phenäthylaminsalz $C_8H_{14}O_3NCl + C_8H_{11}N$. Nadeln (aus Wasser). F: 169—170°.

Chloracetyl-d-leucyl-glycyl-l-leucin $C_{16}H_{28}O_5N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Leucyl-glycyl-l-leucin und Chloracetylchlorid in 1 n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 319; *C.* **1921** III, 297). — Amorphes Pulver. Sintert bei 72—74° und schmilzt bei 103,5° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Essigester, leicht in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +9,3° (absol. Alkohol).

Glycyl-d-leucin $C_8H_{16}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (E I 522). Adsorption an Tierkohle: ABDERHALDEN, FODOR, *Fermentf.* **2**, 79; *C.* **1918** II, 738. — Wird in wäßr. Lösung durch Bestrahlung mit Quarz-Quecksilber-Licht nicht verändert (ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **155**, 203). — Einw. von Hefemacerationssaft: A., HANDOVSKY, *Fermentf.* **4** [1921], 323. — Kupfersalz. Drehungsvermögen wäßr. Lösungen für blaues Licht: A., SCHNITZLER, *H.* **164**, 44, 46.

[l-Leucyl]-glycyl-d-leucin $C_{14}H_{27}O_4N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Wird durch Erepsin und Trypsin + Kinase nicht gespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 185; *C.* **1929** I, 2316).

Glycyl-d-leucyl-glycyl-l-leucin $C_{16}H_{30}O_5N_4 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-d-leucyl-glycyl-l-leucin und 25%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, HANDOVSKY, *Fermentf.* **4**, 320; *C.* **1921** III, 297). — Krystallinisch. F: 225,5° (korr.) unter Braunfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +16,6° (Wasser). — Wird durch Hefemacerationssaft nicht gespalten. — Gibt schon in Spuren die Biuretreaktion. [OSTERTAG]

c) ***Inakt. α-Amino-isocapronsäure, dl-Leucin*** $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 447; E I 522). *B.* Beim Aufbewahren von l-α-Chlor-isocapronsäure mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak und folgenden Eindampfen der Lösung (KODAMA, *Japan. J. Chem.* **1**, 85; *C.* **1923** III, 205). Bei allmählichem Eintragen einer Benzol-Lösung von 1 Mol α-Isobutyl-acetessigsäure-äthylester und 1 Mol Stickstoffwasserstoffsäure in konz. Schwefelsäure und nachfolgendem Hydrolysieren des Reaktionsprodukts (K. F. SCHMIDT, *B.* **57**, 706). Aus α-Amino-isobutylmalonsäure-diäthylester bei der Einw. von überhitztem Wasserdampf (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 932). — 100 cm^3 gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 21° 1,011 g Leucin (v. EULER, RUDBERG, *H.* **140**, 123; *Ark. Kemi* **9**, Nr. 18, S. 3; *C.* **1925** I, 2527). Löslichkeit in Gegenwart von Salzen und verd. Salzsäure: v. EU., R., *H.* **140**, 123; *Z. anorg. Ch.* **145**, 59; *Ark. Kemi* **9**, Nr. 18, S. 3, 6; *C.* **1925** I, 2527. Löslichkeit eines Gemisches von dl-Leucin und l-Tyrosin in Wasser: v. EU., R., *H.* **140**, 126; *Z. anorg. Ch.* **145**, 60. Adsorption aus wäßr. Lösung an Blutkohle: NEGELEIN,

Bio. Z. **142**, 496; WARBURG, BREFELD, *Bio. Z.* **145**, 462. Dichte und Lichtbrechung einer wäßr. Lösung: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 51; *C.* **1922** III, 557. Einfluß von ultraviolettem Licht auf die Fluorescenz in wäßr. Lösung bei Abwesenheit und Anwesenheit von Luft: WELS, *Pflügers Arch. Physiol.* **219**, 746, 748; *C.* **1928** II, 1304. Über die Säuredissoziationskonstante bei 37,5° vgl. KREBS, DONEGAN, *Bio. Z.* **210**, 20. — Hemmt die Autoxydation von Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 411).

Gibt bei der Oxydation mit Sauerstoff an aktiver Kohle (Blutkohle) Kohlendioxyd, Ammoniak und Isovaleraldehyd (WARBURG, BREFELD, *Bio. Z.* **145**, 461); Geschwindigkeit dieser Reaktion: NEGELEIN, *Bio. Z.* **142**, 504; Hemmung durch Blausäure: BLASCHKO, *Bio. Z.* **175**, 70. Geschwindigkeit der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd: N., *Bio. Z.* **142**, 501. — Bei der Einw. von Methylglyoxal auf Leucin in siedender wäßriger Lösung entstehen Isovaleraldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 205). Reaktion mit Benzochinon und Toluchinon: COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Eisessig auf dem Wasserbad 1-Acetyl-5-isobutyl-2-thio-hydantoin (Syst. Nr. 3587) (SCHLACK, KUMPF, *H.* **154**, 142; vgl. KODAMA, *Japan. J. Chem.* **1**, 91; *C.* **1923** III, 205). Liefert mit Schwefelkohlenstoff und Natriumdicarbonat in siedendem Alkohol oder mit Thiophosgen und Natriumdicarbonat in Wasser bei Zimmertemperatur inakt. Thiocarbonyldileucin (S. 879) (KO., *Japan. J. Chem.* **1**, 85, 92; *C.* **1923** III, 205). Beim Erhitzen mit Glycin und Glycerin auf 190° entstehen inakt. 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin, inakt. 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin und wenig 2.5-Dioxo-piperazin (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **149**, 300). — Nach Injektion von dl-Leucin in das Blutgefäßsystem des Hundes kann aus der Lymphe d-Leucin isoliert werden (ABD., LONDON, *Pflügers Arch. Physiol.* **212**, 735; *C.* **1926** II, 2454). Über das biochemische und physiologische Verhalten von dl-Leucin vgl. ferner H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 444. [GERISCH]

Derivate des dl-Leucins.

dl-Leucinmethylester $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Veresterung von dl-Leucin mit methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 158). — Geht beim Aufbewahren bei 37° in 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin (Syst. Nr. 3587) über.

dl-Leucinäthylester $C_8H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 448). Gibt mit Guanidin in der Kälte 5-Oxo-2-imino-4-isobutyl-imidazolidin (Syst. Nr. 3587) (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **173**, 55). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther auf dem Wasserbad [α-Amino-isoamyl]-diphenyl-carbinol (BETTZIECHE, EHRLICH, *H.* **160**, 10; B., *H.* **161**, 188); reagiert analog mit Benzylmagnesiumbromid (B.). — Spaltung durch Pankreaslipase: RONA, SPEIDEL, *Bio. Z.* **149**, 389.

dl-Leucinpropylester $C_9H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ (H 448). Spaltung durch Pankreaslipase: RONA, SPEIDEL, *Bio. Z.* **149**, 390; Geschwindigkeit der Spaltung durch Leberesterase und Pankreaslipase: WILLSTÄTTER, MEMMEN, *H.* **138**, 248.

dl-Leucinbutylester $C_{10}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von dl-Leucin in Butylalkohol (MORGAN, *Soc.* **1926**, 83). — Öl. Kp_{18}: 113,5°. $D^{15,5}$: 0,8733. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{10}H_{21}O_2N + HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Äthylacetat) oder Tafeln (aus Äther). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Äther. — Pikrat $C_{10}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 139°.

dl-Leucinisobutylester $C_{10}H_{21}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MORGAN, *Soc.* **1926**, 83). — Öl. Kp_{19}: 110°. $D^{18,4}$: 0,9066. Löslich in Alkohol, Chloroform und Äther. — $C_{10}H_{21}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Äthylacetat). F: 97—99°. — Pikrat $C_{10}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 135—136°.

α-dl-Leucyl-glycerin, Glycerin-α-[dl-α-amino-isocapronat] $C_9H_{19}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen α-Monochlorhydrin und dl-Leucin-natrium auf dem Wasserbad (FODOR, WEIZMANN, *H.* **154**, 291). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 196—198° (unkorr.). Unlöslich in Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und in heißem Glycerin, sehr leicht löslich in Methanol und in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch.

α.β-Dipalmitoyl-α'-dl-leucyl-glycerin, Glycerin-α-[dl-α-amino-isocapronat]-β.α'-dipalmitat $C_{41}H_{79}O_6N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$. *B.* Durch Einw. von dl-Leucin-natrium auf Glycerin-α-jodhydrin-dipalmitat (WEIZMANN, HASKELBERG, *C. r.* **189**, 105) oder auf linksdrehendes Glycerin-α-bromhydrin-dipalmitat bei 150—160° (W., H., MALKOWA, *H.* **184**, 242, 244). — Fettartige Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 216° (unkorr.) (W., H., M.), 219° (W., H.). Leicht löslich in Methanol, schwerer

in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform; löst sich in heißem Wasser mit milchiger Trübung und fällt beim Abkühlen gallertartig aus (W., H., M.).

α.β-Distearoyl-α'-dl-leucyl-glycerin, Glycerin-α-[dl-α-amino-isocapronat]-β.α'-distearat $C_{45}H_{87}O_6N$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35}$. *B.* Durch Einw. von dl-Leucin-natrium auf Glycerin-α-jodhydrin-distearat (WEIZMANN, HASKELBERG, *C. r.* **189**, 105). — F: 150. Löslich in warmem Methanol und Alkohol unlöslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln; löst sich in warmem Wasser mit milchiger Trübung und fällt beim Abkühlen gallertartig aus.

dl-Leucinamid $C_6H_{14}ON_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 448; E I 522). Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H ca. 8: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHÄFFNER, *B.* **60**, 361; durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 669. Spaltung durch Hefe-Erepsin: W.-L., G., SCH.; vgl. dagegen G., D., *B.* **61**, 662 Anm.

dl-Leucin-methylamid, dl-Leucyl-methylamin (Leucyl-decarboxyglycin) $C_7H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von dl-α-Brom-isocapronsäure-methylamid mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100° (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 355). — Ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch. $Kp_{12,5}$: 146—147° (v. B., M.). Leicht löslich in Wasser (v. B., M.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 7,8: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHÄFFNER, *B.* **60**, 361. — Pikrat. F: 157—159° (v. B., M.).

dl-Leucin-äthylamid, dl-Leucyl-äthylamin (Leucyl-decarboxyalanin) $C_8H_{18}ON_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 355). — Öl. Kp_{12}: 145—146° (v. B., M.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (v. B., M.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 7,8: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHÄFFNER, *B.* **60**, 361. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch (v. B., M.). — $2C_8H_{18}ON_2 + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 195—197° (v. B., M.).

dl-Leucyl-glycin $C_8H_{16}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 448; E I 522). *B.* Man erwärmt p-Toluolsulfonyl-dl-leucyl-glycin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr unter Schütteln auf 50—55° (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 224). — Bewegung auf einer Wasseroberfläche: KARCZAG, ROBOZ, *Bio. Z.* **162**, 23. Einfluß auf die Thixotropie von Eisen(III)-oxyd-Sol: FREUNDLICH, RAWITZER, *Koll. Beih.* **25**, 239; *C.* **1928** I, 888. Dichte und Brechungsindices einer wäßr. Lösung: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 51; *C.* **1922** III, 557. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Lösung: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **178**, 157. Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung: k_s: $1,5 \times 10^{-8}$; k_b: 2×10^{-11} (durch Leitfähigkeitstitration bestimmt) (EULER, *H.* **51** [1907], 219); wahre Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25°: K_S (= k_W/k_b): $10^{-3,38}$; K_B (= k_W/k_s): $10^{-6,08}$ (Umrechnung älterer Werte) (BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152). Konduktometrische Titration mit Natronlauge: WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 292. Über die potentiometrische Titrationskurve vgl. HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95** [1924], 453.

Gibt bei der Oxydation mit Zinkpermanganat Oxalsäure und Isovaleriansäure (ABDERHALDEN, QUAST, *H.* **151**, 148). Liefert beim Behandeln mit alkalifreier Hypobromit-Lösung unter Eiskühlung [α-Oxo-isocaproylamino]-essigsäure (GOLDSCHMIDT, Mitarb., *A.* **456**, 12). Bei der Einw. von alkalihaltiger Hypobromit-Lösung entstehen Glycin, Isovaleronitril (Go., Mitarb., *A.* **456**, 14; ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **168**, 212) und geringere Mengen nicht isoliertes α-Brom-isovaleronitril (Go., Mitarb.); Geschwindigkeit der Reaktion mit 0,1 n-Natriumhypobromit-Lösung: A., KR., *H.* **168**, 209. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol inakt. Leucinol (S. 748) (A., SCHWAB, *H.* **139**, 73). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 150° bis 160° (A., KOMM, *H.* **139**, 155) oder auf 180° (ZELINSKI, GAWRILOW, *Bio. Z.* **182**, 20) oder beim Erhitzen mit Glycerin auf 170—180° (A., SCHWAB, *H.* **148**, 262) in 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin über; beim Erhitzen mit verd. Salzsäure erfolgt je nach der Konzentration der angewandten Säure Umwandlung in 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin oder Spaltung in dl-Leucin und Glycin (A., KOMM, *H.* **139**, 161; Z., G.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Salzsäure bei 70—75° und bei 100°: ABDERHALDEN, MAHN, *H.* **169**, 215, 216; bei 37°: A., BROCKMANN, *H.* **170**, 151; durch 1 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur, 50—55° und 100°: A., MAHN, *H.* **169**, 211; bei 37° bzw. 38—40°: A., SICKEL, *H.* **170**, 143; A., B., *H.* **170**, 149; A., MÖLLER, *H.* **174**, 197, 203; A., RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 222; *C.* **1929** I, 2319; durch 2 n- und 4 n-Natronlauge bei Zimmertemperatur: A., MAHN, *H.* **169**, 214. Leucylglycin wird in schwach salzsaurer Lösung von Silbernitrit in [α-Oxy-isocaproylamino]-essigsäure übergeführt (KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 306; *C.* **1929** II, 581). Kryoskopische Untersuchung des Gleichgewichts mit Formaldehyd in wäßr. Lösung: SVEHLA, *B.* **56**, 337. Einw. auf Chloranil-Suspensionen bei 37° (nachgewiesen durch Leitfähigkeitsmessungen): HILPERT, *Bio. Z.* **166**, 85. Beim Kochen

mit Acetylchlorid entsteht ein heller Sirup (ABDERHALDEN, STIX, *H.* **132**, 245). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 200° [N.N-Phthalyl-dl-leucyl]-glycin (BRIGL, KLENK, *H.* **131**, 83). Kondensation mit Glucose und Fructose bei Zimmertemperatur und verschiedenem p_H und Spaltung der Kondensationsprodukte durch Darm-, Pankreas- und Hefe-Erepsin bei 30° und p_H = 7,9 bzw. 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, RAUCHALLES, *B.* **61**, 649, 652, 653.

Bei der Einw. abgetöteter Kulturen von Bact. coli commune oder Staphylococcus aureus auf dl-Leucin wird l-Leucin abgespalten (MITO, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* 1. 435; *C.* **1920** III, 640). Asymmetrische Spaltung durch Hefemacerationssaft: ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 356; *C.* **1928** II, 572. Enzyme, die dl-Leucylglycin spalten (Dipeptidasen), finden sich in verschiedenen Fruchtsäften (AMBROS, HARTENECK, *H.* **184**, 102; vgl. WILLSTÄTTER, GRASSMANN, AMBROS, *H.* **152**, 161), im Grünmalzextrakt (v. EULER, S. MYRBÄCK, K. MYRBÄCK, *B.* **62**, 2198), in Pferde-, Schweine- und Hunde-Leukocyten (WILLSTÄTTER, BAMANN, RODEWALD, *H.* **185**, 278) und im Verdauungssaft des Flußkrebses (KRÜGER, GRAETZ, *H.* **166**, 129). Weitere Literatur über Dipeptidasen s. bei TH. BERSIN in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 599, 608; K. MAYER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Methoden der Fermentforschung, Bd. II [Leipzig 1941], S. 1993. Trypsin wirkt auf dl-Leucyl-glycin auch in Gegenwart von Kinase nicht ein (WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **59**, 3002; W.-L., GRASSMANN, SCHLATTER, *B.* **60**, 1908; GR., *H.* **167**, 210; ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10** [1928/29], 230; KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 281; *C.* **1929** II, 580). Geschwindigkeit der Spaltung durch Grünmalz-Extrakt, auch in Gegenwart von Glycin, dl-Leucin und Glycylglycin: v. EULER, S. MYRBÄCK, K. MYRBÄCK, *B.* **62**, 2198; durch Hefe-Dipeptidase und durch Hefemacerationssaft: WILLSTÄTTER, LOWRY, *H.* **150**, 296; WI., GRASSMANN, *H.* **153**, 263; GRASSMANN, *H.* **167**, 210, 219; GR., HEYDE, *H.* **183**, 38; FODOR, SCHOENFELD, *H.* **170**, 235. Die Spaltung durch Hefe-Dipeptidase wird durch Blausäure und Schwefelwasserstoff gehemmt (GR., DYCKERHOFF, *H.* **179**, 67). Einfluß von aus Hefe und verschiedenen Organen gewonnenen Stoffen auf die Geschwindigkeit der enzymatischen Spaltung durch Hefemacerationssaft: ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Fermentf.* **6**, 2, 6; *C.* **1922** III, 558. Geschwindigkeit der Spaltung durch Dipeptidasen (Erepsine) aus verschiedenen Organen (Magen, Darm, Pankreas, Milz) unter verschiedenen Bedingungen: WALDSCHMIDT-LEITZ, HARTENECK, *H.* **147**, 294, 308; W.-L., SCHÄFFNER, *H.* **151**, 38, 54; W.-L., WALDSCHMIDT-GRASER, *H.* **166**, 261; W.-L., DEUTSCH, *H.* **167**, 289, 291; W.-L., v. SCHUCKMANN, *H.* **184**, 68; WILLSTÄTTER, BAMANN, *H.* **173**, 25; **180**, 139; ABDERHALDEN, FRANKE, *Fermentf.* **9**, 490; *C.* **1928** II, 577; A., RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 235; *C.* **1929** I, 2320; LINDERSTRØM-LANG, *H.* **182**, 154; LI.-LANG, SATO, *H.* **184**, 86; KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 284; *C.* **1929** II, 580. Geschwindigkeit der Spaltung durch Pferde-, Schweine- und Hunde-Leukocyten: WILLSTÄTTER, BAMANN, ROHDEWALD, *H.* **135**, 278.

Läßt sich in 40%igem Alkohol mit Alkali in Gegenwart von Phenolphthalein quantitativ titrieren (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2990). Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizaringelb für sich oder im Gemisch mit Aminosäuren und Dipeptiden: FELIX, MÜLLER, *H.* **171**, 11. Bestimmung durch Titration mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Naphthylrot) als Indikator in 90%igem wäßrigem Aceton: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49. — Kupfersalz. Zur Zusammensetzung vgl. ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 113. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: A., SCH.

dl-Leucyl-glycin-methylester $C_9H_{18}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei wiederholtem Sättigen einer Lösung von dl-Leucyl-glycin in Methanol mit Chlorwasserstoff (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 282). — Beim Leiten von Ammoniak in eine mit Äther überschichtete wäßrige Lösung des Hydrochlorids entsteht 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin. — $C_9H_{18}O_3N_2$ + HCl. Krystalle (aus Methanol). Sintert bei 127°, schmilzt bei 133°.

dl-Leucyl-glycin-äthylester $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 523). Bei kurzem Kochen des Hydrochlorids mit Acetanhydrid, Abdampfen mit Alkohol, Auflösen in 1 n-Natronlauge, Neutralisieren mit 1 n-Salzsäure und Eindampfen im Vakuum entsteht N.N'-Diacetyl-[dl-leucyl-glycin] (S. 878) (ABDERHALDEN, STIX, *H.* **132**, 245). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 6,4: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 668.

dl-Leucyl-glycin-isopropylester $C_{11}H_{22}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 283). — Das Hydrochlorid liefert mit 1 Mol Natriumäthylat-Lösung 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin. — $C_{11}H_{22}O_3N_2$ + HCl (bei 80° im Vakuum). Hygroskopisches Pulver.

dl-Leucyl-glycin-butylester $C_{12}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylester (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 283). — $C_{12}H_{24}O_3N_2$ + HCl (bei 70° im Vakuum). Hellgelbes, sehr hygroskopisches Pulver.

dl-Leucyl-glycin-isobutylester $C_{12}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methylester (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 284). — $C_{12}H_{24}O_3N_2$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 46°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

dl-Leucyl-glycin-isoamylester $C_{13}H_{26}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methylester (ABDERHALDEN, KRÖNER, *H.* **178**, 284). — $C_{13}H_{26}O_3N_2$ + HCl. Öl. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther.

dl-Leucyl-glycyl-glycin $C_{10}H_{19}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 448; E I 523). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Lösung: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **178**, 158. — Wird durch Hefemacerationssaft bzw. Pankreatin (ABDERHALDEN, SINGER, *Fermentf.* **8**, 192; *C.* **1925** II, 1448) und durch Hefepolypeptidase (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 28) in l(—)-Leucin, Glycin und d-Leucyl-glycyl-glycin gespalten. Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefepolypeptidase: GR., *H.* **167**, 212; GR., D., *H.* **179**, 64; GR., HEYDE, *H.* **183**, 37. Die Spaltung durch Hefepolypeptidase wird durch Blausäure oder Schwefelwasserstoff gehemmt (GR., D., *H.* **179**, 66). Spaltung erfolgt ferner bei der Einw. von Papain in Gegenwart von Blausäure (WILLSTÄTTER, GRASSMANN, *H.* **138**, 210), bei der Einw. von Pferde-, Schweine- und Hunde-Erythrocyten (WILLSTÄTTER, BAMANN, ROHDEWALD, *H.* **185**, 278) und von Erepsin aus Darm und Pankreas (WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **59**, 3002) und aus der Magenschleimhaut (WILLSTÄTTER, BAMANN, *H.* **180**, 141), aber nicht bei der Einw. von Trypsin + Kinase (W.-L.). Geschwindigkeit der Spaltung durch Erythrocyten: WI., B., R. — Mikrotitration mit Alkali in verd. Alkohol bei Gegenwart von Thymolphthalein: GRASSMANN, HEYDE, *H.* **183**, 36.

dl-Leucyl-glycyl-glycin-methylester $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycyl-glycin und Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **164**, 276). — Beim Aufbewahren des Hydrochlorids mit methylalkoholischem Ammoniak erhält man 1-dl-Leucyl-2.5-dioxo-piperazin und geringe Mengen 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin.

dl-Leucyl-glycyl-glycin-äthylester $C_{12}H_{23}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 449). Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefepolypeptidase bei 40° und p_H 6,4: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 668. — $C_{12}H_{23}O_4N_3$ + HCl. F: 222° (korr.) (G., D., *H.* 175, 30). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

dl-Leucyl-diglycyl-glycin, dl-Leucyl-triglycin $C_{12}H_{22}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 449; E I 523). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Eisessig: ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **155**, 195, Tafel I; vgl. A., ROSSNER, *H.* **176**, 250; **178**, 156. — Gibt bei der Oxydation mit wäßr. Zinkpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad Oxamid und andere Produkte (A., KOMM, *H.* **143**, 130). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150—160° 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin und Glycin (A., K., *H.* **134**, 126). — Wird durch Hefepolypeptidase in 0,25 n-Natronlauge in Diglycyl-glycin, l(—)-Leucin und nicht näher beschriebenes d-Leucyl-diglycyl-glycin gespalten (GRASSMANN, DYCKERHOFF, *H.* **175**, 32). Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefepolypeptidase bei 40° und p_H 7,8: G., *H.* **167**, 212; durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, GRASSMANN, SCHLATTER, *B.* **60**, 1909. Wird durch Trypsin + Kinase nicht gespalten (W.-L., G., SCH.).

dl-Leucyl-triglycyl-glycin $C_{14}H_{25}O_6N_5$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Triglycylglycin durch Umsetzung mit dl-α-Brom-isocaproylbromid und nachfolgende Behandlung mit Ammoniak (ABDERHALDEN, *Fermentf.* **8** [1924/26], 241). — Mikrokrystallinisch. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 260°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Wird durch Hefemacerationssaft in l(—)-Leucin, Glycin und d-Leucyl-triglycyl-glycin gespalten. — Gibt eine blauviolette Biuretreaktion.

dl-Leucyl-hexaglycyl-glycin, dl-Leucyl-heptaglycin $C_{20}H_{34}O_9N_8$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_6\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 449). Geschwindigkeit der Spaltung durch polypeptidasehaltige Hefe-Protease bei 40° und p_H 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 664.

dl-Leucyl-oktaglycyl-glycin $C_{24}H_{40}O_{11}N_{10}$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_8\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 449). Elektrometrische Titration von in 0,1 n-Natriumchlorid-Lösung gelöstem Leucyloktaglycylglycin mit 0,1 n-Salzsäure und 0,1 n-Natronlauge: TILLMANS, HIRSCH, STRACHE, *Bio. Z.* **199**, 409, 411. Dissoziationskonstanten: T., H., ST.

dl-Leucyl-diglycyl-l-leucin $C_{16}H_{30}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [dl-α-Brom-isocaproyl]-diglycyl-l-leucin (S. 866) mit 25%igem Ammoniak unter Druck (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 183; *C.* **1929** I, 2316). — Unlöslich in Alkohol. — Wird durch Erepsin, Trypsin und Trypsin + Kinase hydrolysiert

[dl-Leucyl]-glycyl-l-alanin („dl-Leucyl-glycyl-d-alanin") $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 38—40°: ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **170**, 143.

[dl-Leucyl]-glycyl-l-leucyl-glycin $C_{16}H_{30}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von [dl-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-leucyl-glycin (S. 866) mit 25%igem Ammoniak unter Druck (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 183; *C.* **1929** I, 2316). — F: 256°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird durch Erepsin leicht, durch Trypsin + Kinase nur in geringem Umfang gespalten. — Gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine violette Färbung.

Inakt. Leucylalanin $C_9H_{18}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (H 450). Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefedipeptidase bei 40° und p_H 7,8: GRASSMANN, *H.* **167**, 210; durch Erepsin aus Darm oder Pankreas bei 30° und p_H 7,8: WALDSCHMIDT-LEITZ, HARTENECK, *H.* **147**, 298, 308. Wird durch Trypsin oder Trypsin + Kinase (W.-L., *B.* **59**, 3002) und durch Hefepolypeptidase (G.) nicht gespalten.

Inakt. Leucyl-alanyl-valyl-glycin $C_{16}H_{30}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. [α-Brom-isocaproyl]-alanyl-valyl-glycin (S. 855) mit konz. Ammoniak unter Druck auf 100° (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 19). — Mikroskopische Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 250—256°. — Liefert bei der Einw. von Alkalihypobromit-Lösung bei 0° Isovaleronitril und ein öliges Produkt, aus dem man beim Kochen mit verd. Salzsäure Brenztraubensäure und Valin erhält. Geschwindigkeit der Reaktion mit Hypobromit: G., ST., *A.* **471**, 3, 10.

dl-Leucyl-[β-amino-propionsäure], dl-Leucyl-β-alanin $C_9H_{18}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf [α-Brom-isocaproyl]-[β-amino-propionsäure] bei 37—40° (ABDERHALDEN, REICH, *Fermentf.* **10**, 176; *C.* **1929** I, 2315). — Pulver (aus Wasser). F: 202—204°. Reagiert schwach sauer. — Wird durch 1 n-Natronlauge bei 37° nur sehr langsam gespalten. — Erepsin und Trypsin + Kinase bewirken keine Hydrolyse. — Gibt mit Ninhydrin eine blauviolette Färbung. Gibt keine Biuretreaktion.

Inakt. Leucyl-[β-amino-buttersäure] $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 450). Wird durch 1 n-Natronlauge bei 37° nicht hydrolysiert (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 210; *C.* **1929** I, 2317). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H = 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304. Nach ABDERHALDEN, FLEISCHMANN bewirken Erepsin bei 37° und p_H 7,8 und Trypsin + Kinase bei 37° und p_H 8,3 keine Spaltung.

dl-Leucyl-[γ-amino-buttersäure] $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf [dl-α-Brom-isocaproyl]-[γ-amino-buttersäure] bei 37° (ABDERHALDEN, PIEPER, TATEYAMA, *Fermentf.* **8**, 581; *C.* **1926** II, 779). — Krystallpulver (aus Wasser). Sintert von 170° an, zersetzt sich bei 195—215° (A., P., T.). Sehr leicht löslich in Wasser (A., P., T.). — Wird durch Hefemacerationssaft (A., P., T.), durch Erepsin und durch Trypsin + Kinase (A., SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 187; *C.* **1929** I, 2316) nicht gespalten.

dl-Leucyl-[α-amino-isobuttersäure] $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben inakt. 3.6-Dioxo-2.2-dimethyl-5-isobutyl-piperazin durch Einw. von 25%igem wäßrigem Ammoniak auf [α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-isobuttersäure] bei 37° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 181). — Krystalle (aus Wasser). F: 250° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 180—200° inakt. 3.6-Dioxo-2.2-dimethyl-5-isobutyl-piperazin.

dl-Leucyl-[δ-amino-n-valeriansäure] $C_{11}H_{22}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Brom-isocaproyl]-[δ-amino-n-valeriansäure] und 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HARTMANN, *Fermentf.* **9**, 203; *C.* **1927** II, 2551). — F: 164—165° bei langsamem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und in alkoh. Ammoniak. — Wird durch Hefemacerationssaft nicht gespalten. — Gibt mit Phosphorwolframsäure einen im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Inakt. Leucylvalin $C_{11}H_{22}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von [d-α-Brom-isocaproyl]-[l-valin] mit 25%igem Ammoniak bei 37—40° (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **9**, 469; *C.* **1928** II, 576). — Stäbchen mit 1,5 H_2O oder Blättchen mit 2,5 H_2O (aus Wasser). Sintert bei 250°, ist bei 273° geschmolzen (A., S.). — Beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 180—190° entsteht 3.6-Dioxo-2-isopropyl-5-isobutyl-piperazin (Syst. Nr. 3587) (A., GEBELEIN, *H.* **152**, 131).

Inakt. Leucyl-[α-amino-n-capronsäure], Leucylnorleucin $C_{12}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form, α-Leucylnorleucin. *B.* Neben 3.6-Dioxo-2-butyl-5-isobutyl-piperazin vom Schmelzpunkt 242° und geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei der Einw. von 25%igem wäßrigem Ammoniak auf inakt. [α-Brom-isocaproyl]-norleucin bei 37° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 160). — Blättchen (aus Wasser). F: 262° (A., R.). 1 Tl. löst sich in ca. 1500 Tln. siedendem Wasser; unlöslich in organischen Lösungsmitteln (A., R.). — Geht beim Erhitzen auf höhere Temperaturen für sich oder mit Wasser, Alkohol, Äther, Anilin oder Chinolin in 3.6-Dioxo-2-butyl-5-isobutyl-piperazin vom Schmelzpunkt 266° über (A., R.). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Leucylnorleucin. Bildung s. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Wasser). F: 242° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 160). 1 Tl. löst sich in 40 Tln. siedendem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Chinolin auf 200° 3.6-Dioxo-2-butyl-5-isobutyl-piperazin vom Schmelzpunkt 242°.

dl-Leucyl-[ε-amino-n-capronsäure] $C_{12}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304.

Inakt. Dileucyl-ornithin $C_{17}H_{34}O_4N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf inakt. Bis-[α-brom-isocaproyl]-ornithin bei 37° (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **10**, 190; *C.* **1929** I, 2317). — Amorphes, etwas hygroskopisches Pulver. Schmilzt bei 105—110°, zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Schmeckt fade, schwach adstringierend. Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. Reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 37—40°: A., S. — Wird durch Erepsin, Trypsin + Kinase oder Pepsinsalzsäure nicht oder nur ganz wenig angegriffen. — Farb- und Fällungsreaktionen: A., S.

Inakt. Dileucyl-lysin $C_{18}H_{36}O_4N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf inakt. Bis-[α-brom-isocaproyl]-lysin bei 90° unter Druck (ABDERHALDEN, SICKEL, *Fermentf.* **10**, 303; *C.* **1929** I, 2322). — Amorphes, hygroskopisches Pulver (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich gegen 160°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. Reagiert alkalisch gegen Lackmus. — Wird durch 1 n-Natronlauge bei 37—40° rasch gespalten. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin und Trypsin + Kinase bei 37—40° und p_H 7,8 bzw. 8,3: A., S. — Gibt mit Phosphorwolframsäure einen im Überschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Methyl-dl-leucin-äthylamid (Methylleucyl-decarboxyalanin) $C_9H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [α-Brom-isocaproyl]-äthylamin und Methylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Schwer bewegliche Flüssigkeit. Kp_{13}: 139°. — Pikrat. F: 130°.

Methyl-dl-leucyl-glycin $C_9H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 450). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 37°: ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 223; *C.* **1929** I, 2319. — Wird durch Trypsin + Kinase nicht gespalten (A., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 230).

Dimethyl-dl-leucyl-glycin-methylbetain $C_{11}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_3\overset{+}{N} \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overline{O}$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Diazomethan auf dl-Leucylglycin in feuchtem Äther (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **153**, 36). — Blättchen mit 1 H_2O (aus absol. Alkohol + Äther). Wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110° wasserfrei. Färbt sich von 190° an braun, schmilzt bei 237° und zersetzt sich gegen 262°. Reagiert gegen Lackmus neutral. — Bei der Destillation mit Alkalilaugen entsteht Trimethylamin.

Äthyl-dl-leucin-äthylamid (Äthylleucyl-decarboxyalanin) $C_{10}H_{22}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Kp_{11}: 145°. — Hydrochlorid. F: 139°.

Äthyl-dl-leucin-[β-oxy-äthylamid] (Äthylleucyl-decarboxyserin) $C_{10}H_{22}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isocapronsäure-[β-oxy-äthylamid] und Äthylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2768). — Sehr bitter schmeckendes Krystallpulver (aus Essigester + Petroläther). F: 114°. Kp_{10}: ca. 180° (unter geringer Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in warmem Essigester, schwer in kaltem Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. F: 137°. — Pikrat. F: 183—185°.

Diäthyl-dl-leucin-äthylester $C_{12}H_{25}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von α-Brom-isocapronsäure mit Diäthylamin in absol. Alkohol anfangs bei 0°, zuletzt bei Siedetemperatur, und nachfolgende Veresterung mit alkoh. Salzsäure (KARRER, Mitarb., *Helv.* **6**, 909). — Schwach gelbliches Öl. Kp_{720}: 204—208°; Kp_{12}: 92—100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 4-Diäthylamino-2-methyl-pentanol-(5).

Diäthyl-dl-leucin-äthylamid (Diäthylleucyl-decarboxyalanin) $C_{12}H_{26}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Kp_{11}: 141°. Löst sich etwas in kaltem Wasser. — Gibt ein sehr hygroskopisches Hydrochlorid.

Propyl-dl-leucin-äthylamid $C_{11}H_{24}ON_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Kp_{13}: 152°. — Physiologische Wirkung: v. B., M., *B.* **60**, 346. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. F: 128°. — Pikrat. F: 150°.

Butyl-dl-leucin-äthylamid $C_{12}H_{26}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Kp_{13}: 161°. — Physiologische Wirkung: v. B., M., *B.* **60**, 348. — Hydrochlorid. Krystallwarzen. F: 120°. — Pikrat. F: 83°.

Isoamyl-dl-leucin-äthylamid $C_{13}H_{28}ON_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (S. 876) (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Zähflüssiges Öl. Kp_{13}: 167°. — Physiologische Wirkung: v. B., M., *B.* **60**, 346. — Hydrochlorid. Tafeln. F: 129°.

Isoamyl-dl-leucin-[β-oxy-äthylamid] (Isoamylleucyl-decarboxyserin) $C_{13}H_{28}O_2N_2 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isocapronsäure-[β-oxy-äthylamid] und Isoamylamin in Benzol bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2769). — F: 95°. Kp_{10}: 200—210° (unter geringer Zersetzung). — Gibt ein sehr hygroskopisches Hydrochlorid. — Pikrat. F: 131°.

Diisoamyl-dl-leucin-äthylamid $C_{18}H_{38}ON_2 = (C_5H_{11})_2N\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (S. 876) (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Außerordentlich zähflüssiges Öl. Kp_{12}: 171—174°. — Physiologische Wirkung: v. B., M., *B.* **60**, 346. — Gibt ein sehr hygroskopisches Hydrochlorid.

Isohexyl-dl-leucin-äthylamid $C_{14}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot[CH_2]_3\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)$ $CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (S. 876) (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Sehr zähflüssiges Öl. Kp_{13}: 179°. — Physiologische Wirkung: v. B., M., *B.* **60**, 346. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 122°.

n-Heptyl-dl-leucin-äthylamid $C_{15}H_{32}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (S. 876) (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Kp_{13}: 188°. — Physiologische Wirkung: v. B., M., *B.* **60**, 346. — Gibt ein außerordentlich hygroskopisches Hydrochlorid.

n-Nonyl-dl-leucin-äthylamid $C_{17}H_{36}ON_2 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Methyl-dl-leucin-äthylamid (S. 876) (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 356). — Äußerst zähflüssiges Öl. Kp_{11}: 204—206°. — Physiologische Wirkung: v. B., M., *B.* **60**, 346. — Bildet ein äußerst hygroskopisches Hydrochlorid.

Formyl-dl-leucin $C_7H_{13}O_3N = OHC\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 451; E I 523). Bei der Einw. von amalgamiertem Aluminium und etwas Wasser in Alkohol entsteht ein Sol, das freies dl-Leucin enthält (FODOR, FRANKEL, *H.* **159**, 156). — Enzymatische Spaltung durch verschiedene Organextrakte: KIMURA, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 213; *C.* **1929** II, 580.

Acetyl-dl-leucin $C_8H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 451). Enzymatische Spaltung durch verschiedene Organextrakte: KIMURA, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 213; *C.* **1929** II, 580.

Chloracetyl-dl-leucin $C_8H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 451). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 37°: ABDERHALDEN, BROCKMANN, *H.* **170**, 152.

Acetyl-dl-leucin-amid $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-4-isobutyl-oxazolon-(5) (Syst. Nr. 4272) durch Behandeln mit starkem wäßrigem Ammoniak (BERGMANN, STERN, WITTE, *A.* **449**, 301). — F: 202° (unkorr.).

Acetyl-dl-leucyl-glycin-äthylester $C_{12}H_{22}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Glycinäthylester auf 2-Methyl-4-isobutyl-oxazolon-(5) (BERGMANN, STERN, WITTE, *A.* **449**, 301). — Nadeln. F: 121° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Aceton, fast unlöslich in Petroläther.

N.N'-Diacetyl-[dl-leucyl-glycin] $C_{12}H_{20}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin-äthylester-hydrochlorid durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid, Abdampfen mit Alkohol, Auflösen in 1 n-Natronlauge, Neutralisieren mit 1 n-Salzsäure und Eindampfen im Vakuum (ABDERHALDEN, STIX, *H.* **132**, 245). — Gelbliches Pulver. F: 95°.

Inakt. Acetyl-leucyl-alanin $C_{11}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-4-isobutyl-oxazolon-(5) und dl-Alanin (BERGMANN, STERN, WITTE, *A.* **449**, 301). — F: 203°.

Chloracetyl-dl-leucin-äthylamid $C_{10}H_{19}O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Leucin-äthylamid und Chloracetylchlorid in Äther (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2774). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 133°. Leicht löslich in Äther.

Chloracetyl-dl-leucyl-glycin $C_{10}H_{17}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Chloracetylchlorid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung mit Kältegemisch (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 206; vgl. ABD., ALKER, *Fermentf.* **7**, 78; *C.* **1923** III, 430). — Nadeln (aus Wasser). F: 145° (ABD., M.), 141° (ABD., SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 181; *C.* **1929** I, 2316). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther (ABD., SCH.).

Trichloracetyl-dl-leucyl-glycin $C_{10}H_{15}O_4N_2Cl_3 = CCl_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Trichloracetylchlorid in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 216; *C.* **1929** I, 2319). — Nadeln (aus Wasser). F: 172—173°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 37°: ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 223. — Wird durch Erepsin bei 37° und p_H 7,8 nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase bei p_H 8,3: ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 228, 230.

Propionyl-dl-leucyl-glycin $C_{11}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Propionylchlorid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung mit Kältegemisch (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H* **174**, 210). — Prismen (aus Essigester). F: 140°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, schwer in kaltem Essigester, Chloroform, Aceton und Äther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 201, 205. — Wird durch Erepsin bei 37° und p_H 7,8 nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase bei 37° und p_H 8,3: A., RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 228, 230; *C.* **1929** I, 2319.

Inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin-methylamid $C_{10}H_{19}O_2N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Leucin-methylamid und α-Brom-propionylbromid in Äther (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2773). — Krystalle (aus Essigester). F: 150°.

Inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin-äthylamid $C_{11}H_{21}O_2N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Leucin-äthylamid und α-Brom-propionylbromid in Äther (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2775). — Krystalle (aus Essigester). F: 151°.

Inakt. [α-Brom-propionyl]-leucyl-glycin $C_{11}H_{19}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 451). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 38°: ABDERHALDEN, MÖLLER, *H* **174**, 201.

Inakt. [β-Chlor-butyryl]-leucin $C_{10}H_{18}O_3NCl = CH_3\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Leucin und β-Chlor-butyrylchlorid in kalter 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 203; *C.* **1929** I, 2318). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 132°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Methanol und Alkohol, schwer in Petroläther und kaltem Wasser.

Butyryl-dl-leucyl-glycin $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucyl-glycin und Butyrylchlorid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung mit Kältegemisch (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 211). — Rhomboeder (aus Aceton). F: 150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 201, 205.

Isovaleryl-dl-leucyl-glycin $C_{13}H_{24}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 211). — Prismen (aus Wasser). F: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Chloroform und in kaltem Essigester und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 201, 205.

Inakt. [α-Brom-isocaproyl]-leucyl-glycin $C_{14}H_{25}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Leucylglycin und α-Brom-isocaproylbromid in kalter 1 n-Natronlauge (KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10** [1928/29], 298). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

Inakt. [α-Brom-isocaproyl]-leucyl-[β-amino-buttersäure] $C_{16}H_{29}O_4N_2Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Leucyl-[β-amino-buttersäure] und dl-α-Brom-isocaproylchlorid in 1 n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 201; *C.* **1929** I, 2318). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser.

Oleoyl-dl-leucyl-glycin $C_{26}H_{48}O_4N_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von dl-Leucyl-glycin-äthylester mit Ölsäurechlorid in Chloroform unter Eiskühlung und Schütteln des Reaktionsprodukts mit alkoh. Natronlauge (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 212). — Nadeln (aus Äther). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1 n-Natronlauge bei 100°: A., M., *H.* **174**, 203.

Inakt. α-Ureido-isocapronsäure, Aminoformyl-dl-leucin, Uraminoisobutylessigsäure $C_7H_{14}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 452; E I 524). *B.* Beim Erwärmen von Leucin mit Nitroharnstoff in Wasser (DAVIS, BLANCHARD, *Am. Soc.* **51**, 1797). — F: 186—187° im offenen Röhrchen (D., B.). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch Natriumhypobromit-Lösung: BRIGL, HELD, HARTUNG, *H.* **173**, 150. — Wird durch Magen- und Sojabohnenurease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230). Wird von Kaninchen nach Eingabe in den Magen unverändert ausgeschieden (DAKIN, *J. biol. Chem.* **67**, 348).

Inakt. Thiocarbonyldileucin $C_{13}H_{24}O_4N_2S$ = $SC[NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Umsetzung von dl-Leucin mit Schwefelkohlenstoff und Natriumdicarbonat in siedendem Alkohol oder mit Thiophosgen und Natriumdicarbonat in Wasser bei Zimmertemperatur (KODAMA, *Japan. J. Chem.* **1**, 85, 92; *C.* **1923** III, 205). — Gelbes Öl. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 5-Isobutyl-thiohydantoin-[α-isocapronsäure]-(3). — $CaC_{13}H_{22}O_4N_2S$. Fast farblose Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $BaC_{13}H_{22}O_4N_2S$. Krystallinisch.

Aminoformyl-dl-leucyl-glycin $C_9H_{17}O_4N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Wird durch einen Extrakt aus Pankreaspulver hydrolysiert, durch Erepsin und durch Trypsin + Kinase nicht verändert (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 184; *C.* **1929** I, 2316).

Aminoformyl-dl-leucyl-glycyl-glycin $C_{11}H_{20}O_5N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Verhält sich gegen Enzyme wie die vorangehende Verbindung (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 184; *C.* **1929** I, 2316).

Inakt. α.α'-Imino-bis-[isocapronsäure-äthylamid] $C_{16}H_{33}O_2N_3$ = $HN[CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Leucinäthylamid bei der Einw. von Ammoniak auf [α-Brom-isocaproyl]-äthylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **60**, 355). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 215°.

Inakt. [α-Oxy-isocaproyl] leucyl-glycin, inakt. Leukolyl-leucyl-glycin $C_{14}H_{26}O_5N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. Dileucyl-glycin durch Desaminierung mit Silbernitrit in schwach salzsaurer Lösung (KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 308; *C.* **1929** II, 581). — Nadeln (aus Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich schwer in Äther. — Wird von Trypsin, nicht aber von Erypsin hydrolysiert.

Glycyl-dl-leucin $C_8H_{16}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (H 453; E I 524). *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonyl-glycyl-dl-leucin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 50—55° (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 223). — Dichte und Brechungsindices einer wäßr. Lösung: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 51; *C.* **1922** III, 557. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Eisessig: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **178**, 157. — Wird durch wäßr. Zinkpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad unter Desaminierung oxydiert (ABD., KOMM, *H.* **143**, 130). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° fast quantitativ in 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin über; beim Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen daneben je nach der Konzentration wechselnde Mengen Glycin und Leucin (ABD., K., *H.* **134**, 125, 127; **139**, 152, 158, 163). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: ABD., RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 225; *C.* **1929** I, 2319. Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat und Acetanhydrid bei 120° zu einer gelblichen, amorphen Verbindung $C_{22}H_{26}O_4N_2$, die sich oberhalb 200° zersetzt (DAKIN, *J. biol. Chem.* **84**, 681). — Wird durch Trypsin bei p_H 8,3 nicht gespalten (ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 228). Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei 37° und p_H 7,8: ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 231; bei 25° und p_H 5,0—8,7: NORTHROP, SIMMS, *J. gen. Physiol.* **12**, 319; *C.* **1929** II, 984; bei 37° in Gegenwart von Harnstoff, Aminen und Aminosäuren: ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 243.

Acetyl-glycyl-dl-leucin $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch ½-stdg. Erwärmen von Acetyl-glycyl-l-leucin mit 1 Mol Acetanhydrid in Eisessig oder durch kurzes Erwärmen von Glycyl-l-leucin mit 5 Tln. Acetanhydrid auf 100° (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 291). — Tafeln (aus Aceton). F: 177° (korr.; Zers.). In Wasser, Alkohol und Aceton etwas schwerer löslich als Acetyl-glycyl-l-leucin.

Butyryl-glycyl-dl-leucin $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucin und Butyrylchlorid in kalter 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 219; *C.* **1929** I, 2319). — Krystalle. F: 182°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 226; *C.* **1929** I, 2319. Wird durch Erepsin nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase bei 37° und p_H 8,3: ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 226, 230.

Carbäthoxy-glycyl-dl-leucin $C_{11}H_{20}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 453). Wird durch Darm-Erepsin nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin und Trypsin + Kinase bei 30° und p_H 8,4: WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 644.

Diglycyl-dl-leucin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Läßt sich in 97%igem Alkohol mit 0,1n-Kalilauge gegen Phenolphthalein quantitativ titrieren (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2990).

Inakt. Alanyl-glycyl-leucin $C_{11}H_{21}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Liefert bei Einw. von Hypobromit-Lösung und folgendem Erhitzen mit Ammoniumsulfat Leucin und Harnstoff (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 17). Geschwindigkeit der Reaktion mit Hypobromit-Lösung: G., ST., *A.* **471**, 3, 10.

Inakt. Leucyl-glycyl-leucin $C_{14}H_{27}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 453). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Eisessig: ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **160**, 259; vgl. A., ROSSNER, *H.* **178**, 156. — Gibt beim Erhitzen mit Glycerin auf 180—190° 4-Leucyl-3.6-dioxo-2-isobutyl-piperazin vom Schmelzpunkt 263° (Zers.) (A., SCHWAB, *H.* **148**, 263). Verhalten beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 200°: A., SCH., *H.* **152**, 92. — Läßt sich in 97%igem Alkohol mit 0,1n-Kalilauge gegen Phenolphthalein quantitativ titrieren (WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ, *B.* **54**, 2990).

Methylester $C_{15}H_{29}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *V.* Durch Veresterung von inakt. Leucyl-glycyl-leucin mit methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **158**, 72). — Das Hydrochlorid gibt beim Aufbewahren mit methylalkoholischem Ammoniak 4-Leucyl-3.6-dioxo-2-isobutyl-piperazin vom Schmelzpunkt 231°, eine Verbindung $C_{14}H_{25}O_3N_3$ (s. u.) und geringe Mengen 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin.

Verbindung $C_{14}H_{25}O_3N_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei Aufbewahren von salzsaurem Leucyl-glycyl-leucin-methylester mit methylalkoholischem Ammoniak (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **158**, 72). — Krystalle (aus Wasser). F: 252°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Beim Kochen mit Natronlauge wird Ammoniak abgespalten. — Gibt die Biuretreaktion. Mit Neßlers Reagens entsteht eine weiße Fällung, die beim Stehenlassen orange wird.

Glycyl-dl-leucin-äthylester $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Geschwindigkeit der Spaltung durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 6,4: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 668.

Inakt. Oxalyl-bis-[glycyl-leucin-äthylester] $C_{22}H_{38}O_8N_4 = [-OC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucin-äthylester-hydrochlorid und Oxalylchlorid in siedendem Benzol (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 219; *C.* **1929** I, 2320). — F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 37°: ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 226. — Wird durch Erepsin bei 37° und p_H 7,8 nicht gespalten; Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin + Kinase bei 37° und p_H 8,3: ABD., RI., SCH., *Fermentf.* **10**, 232.

Glycyl-dl-leucin-amid $C_8H_{17}O_2N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (E I 524). Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin und Trypsin + Kinase bei 30° und p_H 8,0 bzw. 8,4: WALDSCHMIDT-LEITZ, KLEIN, *B.* **61**, 644; durch Hefe-Polypeptidase bei 40° und p_H 7,0: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 669.

Glycyl-dl-leucin-äthylamid $C_{10}H_{21}O_2N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-dl-leucin-äthylamid und methylalkoholischem Ammoniak bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2775). — Nicht rein erhalten. Gelbliches Öl. Zersetzt sich bei der Destillation im Hochvakuum.

Glycyl-dl-leucyl-glycin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Chloracetyl-dl-leucyl-glycin mit 25%igem

Ammoniak bei 37—38° (ABDERHALDEN, ALKER, *Fermentf.* **7**, 79; *C.* **1923** III, 430; ABD., MÖLLER, *H.* **174**, 206) oder bei 100° unter Druck (ABD., SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 182; *C.* **1929** I, 2316). — Nadeln (aus Alkohol + Äther), Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 216° (ABD., SCH.), bei 227° (ABD., ALKER), bei 232° (ABD., M.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (ABD., SCH.), sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Essigester und Methanol (ABD., M.) und in Petroläther, Chloroform und Aceton (ABD., ALKER). — Wird durch wäßr. Zinkpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad unter Desaminierung oxydiert (ABD., KOMM, *H.* **143**, 130). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf ca. 150° Glycin, Leucin und 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin; beim Erhitzen mit 1%iger Salzsäure tritt die letztgenannte Verbindung nur in geringen Mengen auf (ABD., K., *H.* **134**, 125, 127). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 38°: ABD., M., *H.* **174**, 198. — Wird durch Erepsin, aber nicht durch Trypsin + Kinase gespalten (ABD., SCH., *Fermentf.* **10**, 186). Bei der Einw. von Hefemacerationssaft erfolgt in geringem Umfang asymm. Spaltung unter Bildung von l-Leucin, Glycin und nicht näher beschriebenem Glycyl-d-leucyl-glycin (ABD., SINGER, *Fermentf.* **8** [1924/26], 192). — Gibt eine schwache Biuretreaktion (ABD., ALKER).

Äthylester $C_{12}H_{23}O_4N_3 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung von Glycyl-dl-leucyl-glycin mit gesättigter alkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, ALKER, *Fermentf.* **7**, 81; *C.* **1923** III, 430). — Pulver. F: 51°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Petroläther, schwer in Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Wird durch Schweineleber-Lipase nicht gespalten. — Gibt eine rosa Biuretreaktion.

Methylglycyl-dl-leucin-äthylamid $C_{11}H_{23}O_2N_3 = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetyl-leucin-äthylamid und Methylamin in Methanol oder Benzol bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2774). — F: 71—73°. Kp_{12}: 198—200°. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. F: 206—208°. — Pikrat. F: 180°.

Äthylglycyl-dl-leucin-äthylamid $C_{12}H_{25}O_2N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2774). — $Kp_{3,5}$: 171—174°. — Hydrochlorid. F: 169°. — Pikrat. F: 205°.

Propylglycyl-dl-leucin-äthylamid $C_{13}H_{27}O_2N_3 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2774). — $Kp_{3,5}$: 178—182°. — Hydrochlorid. F: 168°. — Pikrat. F: 190°.

Isoamylglycyl-dl-leucin-äthylamid $C_{15}H_{31}O_2N_3 = C_5H_{11}\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2774). — $Kp_{3,5}$: 191—194°. — Hydrochlorid. Zerfließt sofort an der Luft. — Pikrat. F: 138°.

Inakt. [α-Brom-isocaproyl]-glycyl-leucyl-glycin $C_{16}H_{28}O_5N_3Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-dl-leucyl-glycin und α-Brom-isocaproylchlorid in kalter 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, ALKER, *Fermentf.* **7**, 79; *C.* **1923** III, 430). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 195° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, leicht in warmem Äther, Chloroform und Essigester, fast unlöslich in Petroläther.

Inakt. Leucyl-glycyl-leucyl-glycin $C_{16}H_{30}O_5N_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf inakt. [α-Brom-isocaproyl]-glycyl-leucyl-glycin bei 37° (ABDERHALDEN, ALKER, *Fermentf.* **7**, 80; *C.* **1923** III, 430). — Färbt sich bei 223° braun, zersetzt sich bei 235°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt eine intensive rötliche Biuretreaktion.

Äthylester $C_{18}H_{34}O_5N_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_4H_9)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von inakt. Leucyl-glycyl-leucyl-glycin in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (ABDERHALDEN, ALKER, *Fermentf.* **7**, 82; *C.* **1923** III, 430). — F: 152°. Löslich in Aceton. — Wird durch Schweineleber-Lipase nicht gespalten. — Gibt eine rosa Biuretreaktion.

Inakt. Alanylleucin $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ (vgl. H 453). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat und Acetanhydrid bei 120° zu einer gelblichen, amorphen Verbindung $C_{23}H_{28}O_4N_2$, die sich oberhalb 200° zersetzt (DAKIN, *J. biol. Chem.* **84**, 681).

Inakt. [α-Brom-propionyl]-alanyl-leucin $C_{12}H_{21}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. Alanyl-leucin und α-Brom-propionylbromid in kalter verdünnter Kalilauge (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 16). — Blättchen. F: 180°.

Inakt. Dialanyl-leucin $C_{12}H_{23}O_4N_3$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. [α-Brom-propionyl]-alanyl-leucin mit 25%igem Ammoniak unter Druck (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 16). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 246°. — Liefert beim Behandeln mit Hypobromit-Lösung bei 0° amorphe 2.5-Dioxo-4-methyl-Δ^3-imidazolin-[α-isocapronsäure]-(1), die beim Kochen mit verd. Salzsäure in Brenztraubensäure und Leucin gespalten wird. Geschwindigkeit der Reaktion mit Hypobromit-Lösung: G., ST., *A.* **471**, 3, 10.

Inakt. Alanyl-leucin-äthylamid $C_{11}H_{23}O_2N_3$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin-äthylamid mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100°, neben Imino-bis-[propionyl-leucin-äthylamid] (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2775). — Nicht destillierbares Öl. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther. — $C_{11}H_{23}O_2N_3$ + HCl. Hygroskopisch. F: 75—77°.

Inakt. Alanyl-leucyl-glycin $C_{11}H_{21}O_4N_3$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 454; E I 525). Liefert beim Behandeln mit Hypobromit-Lösung bei 0° 2.5-Dioxo-4-isobutyl-Δ^3-imidazolin-essigsäure-(1) (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 14). Geschwindigkeit der Reaktion mit Hypobromit: G., ST., *A.* **471**, 3, 10. Wird durch Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 50° nicht verändert (SCHÖNHEIMER, *H.* **154**, 207, 208). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 38°: ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 201.

Inakt. Äthylalanyl-leucin-methylamid $C_{12}H_{25}O_2N_3$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin-methylamid und Äthylamin in Methanol bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2773). — Sehr zähflüssiges Öl von schwach basischem Geruch. Kp_4: 179—183°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Gibt ein äußerst hygroskopisches Hydrochlorid. — Pikrat. F: 180—182°.

Inakt. Propylalanyl-leucin-methylamid $C_{13}H_{27}O_2N_3$ = $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2773). — Kp_3: 180—184°. — Gibt ein äußerst hygroskopisches Hydrochlorid. — Pikrat. F: 163°.

Inakt. Isohexylalanyl-leucin-methylamid $C_{16}H_{33}O_2N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin-methylamid und Isohexylamin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2773). — Zähe Masse. Kp_3: 202—206°. — Hydrochlorid. F: 174°. — Pikrat. F: 199°.

Inakt. Chloracetyl-alanyl-leucin-äthylamid $C_{13}H_{24}O_3N_3Cl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. Alanyl-leucin-äthylamid und Chloracetylchlorid in siedendem Methylenchlorid (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* 2776). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 225°. In der Kälte in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Inakt. Imino-bis-[propionyl-leucin-äthylamid] $C_{22}H_{43}O_4N_5$ = $NH[CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Neben inakt. Alanyl-leucin-äthylamid beim Erwärmen von inakt. [α-Brom-propionyl]-leucin-äthylamid mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2775). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Essigester + Petroläther bei 230—233°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther, kaum in Wasser. — Hydrochlorid $C_{22}H_{43}O_4N_5$ + HCl. F: 246°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Inakt. Äthylglycyl-alanyl-leucin-äthylamid $C_{15}H_{30}O_3N_4$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. Chloracetyl-alanyl-leucin-äthylamid und Äthylamin in Methanol bei 100° (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2776). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 163°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. — Hydrochlorid. F: 225°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Schmilzt unscharf bei 172—177°.

Inakt. Isoamylglycyl-alanyl-leucin-äthylamid $C_{18}H_{36}O_3N_4$ = $C_5H_{11} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* **62**, 2776). — Krystalle (aus Essigester). F: 150°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Äther. — Hydrochlorid. F: 238°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Inakt. [β-Amino-butyryl]-leucin $C_{10}H_{20}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf inakt. [β-Chlor-butyryl]-leucin bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 203; *C.* **1929** I, 2318). — Prismen (aus Wasser). F: 265—268° (Zers.). Unlöslich in absolutem, leicht löslich in 96%igem Alkohol. — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht gespalten. Bleibt bei der Einw. von Erepsin und von Trypsin + Kinase unverändert.

Inakt. Valylleucin $C_{11}H_{22}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Wird beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150—160° unter Bildung von Leucin zersetzt (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **139**, 157).

Inakt. Leucylleucin $C_{12}H_{24}O_3N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (vgl. H 454). Gibt beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 300—310° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 158), mit Wasser im Rohr auf 160° (A., KOMM, *H.* **139**, 156) oder mit Diphenylamin auf 180—185° (A., GEBELEIN, *H.* **152**, 131) 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin. Wird durch wäßr. Zinkpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad unter Desaminierung oxydiert (A., KOMM, *H.* **143**, 130). Liefert bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung Isovaleronitril, Isovaleraldehyd und andere Produkte (A., KRÖNER, *H.* **168**, 214); Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriumhypobromit-Lösung: A., KR., *H.* **168**, 211. Geschwindigkeit der Spaltung durch Natronlauge verschiedener Konzentration zwischen 38° und 100°: A., MÖLLER, *H.* **174**, 198, 199, 203. — $Cu(C_{12}H_{23}O_3N_2)_2$. Dunkelblaue Nadeln. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: A., SCHNITZLER, *H.* **163**, 114. 115.

Inakt. Chloracetyl-leucyl-leucin $C_{14}H_{25}O_4N_2Cl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus inakt. Leucylleucin und Chloracetylchlorid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung mit Kältegemisch (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 207). — F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther.

Inakt. Glycyl-leucyl-leucin $C_{14}H_{27}O_4N_3$ = $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von inakt. Chloracetyl-leucyl-leucin mit 25%igem Ammoniak bei 38° (ABDERHALDEN, MÖLLER, *H.* **174**, 207). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 227°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Chloroform und Petroläther. — Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 38°: A., M., *H.* **174**, 199.

Inakt. Dileucylglycin $C_{14}H_{27}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. [α-Brom-isocaproyl]-leucyl-glycin mit konz. Ammoniak auf 100° (KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 298; *C.* **1929** II, 581). — Prismen (aus Wasser). F: 231° (unkorr.). — Gibt mit Silbernitrit und heißer 1n-Salzsäure inakt. Leukolyl-leucyl-glycin (S. 879) (KAWAI, *J. Biochem. Tokyo* **10**, 308). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsin in sodaalkalischer Lösung bei 37°: K.

Inakt. Dileucyl-glycyl-glycin $C_{16}H_{30}O_5N_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 454). Wird durch Trypsin + Kinase nicht angegriffen; Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei 37° und p_H 8,0: ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **10**, 186; *C.* **1929** I, 2316.

Inakt. Dileucyl-[β-amino-buttersäure] $C_{16}H_{31}O_4N_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 25%igem Ammoniak auf inakt. [α-Brom-isocaproyl]-leucyl-[β-amino-buttersäure] bei 37° (ABDERHALDEN, FLEISCHMANN, *Fermentf.* **10**, 202; *C.* **1929** I, 2318). — Pulver. F: 242°. Sehr schwer löslich in absolutem, leicht in wasserhaltigem Alkohol. — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht hydrolysiert. Erepsin und Trypsin + Kinase bewirken keine Spaltung.

4. ***Aminoderivate der 2-Methyl-butan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-2-methyl-butan-carbonsäure-(1), α-Amino-β-methyl-n-valeriansäure, Isoleucin $C_6H_{13}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form, l(+)-Isoleucin (H 454; E I 525). Zur Konfiguration und zur Bezeichnung l(+)-Isoleucin vgl. die bei Alanin (S. 809) zitierte Literatur. — *V.* l(+)-Isoleucin findet sich in freiem Zustand in der Melasseschlempe (PARISI, CORAZZA, *Ann. Chim. applic.* **16** [1926], 229). Im Corpus luteum (HART, HEYL, *J. am. pharm. Assoc.* **14**, 770; *C.* **1926** II, 52). Im wäßr. Extrakt von mit Alkohol und Äther ausgezogener Ovarialsubstanz (HEYL, FULLERTON, *J. am. pharm. Assoc.* **15**, 550; *C.* **1926** II, 1540). Im Rinderhirn (SHIMIZU, *Bio. Z.* **117**, 262). — *B.* Bei der Säurehydrolyse der Keratine aus der menschlichen Epidermis (JONO, *J. orient. Med.* **5** [1926], 12; *Ber. Physiol.* **37**, 769) und aus der Haut der Pythonschlange (OIKAWA, *J. Biochem. Tokyo* **5**, 61; *C.* **1925** II, 1537). Über Bildung bei der partiellen Hydrolyse von Bluteiweiß vgl. ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **136**, 145. d-Isoleucin entsteht bei der Hydrolyse von Caseoglutin aus verschiedenen Käsesorten (GRIMMER, WAGENFÜHR, *Milchwirtsch. Forsch.* **2** [1925], 194; *Ber. Physiol.* **31**, 492) und von durch tryptische Verdauung erhaltenen phosphorhaltigen Polypeptiden aus Milchcasein (POSTERNAK, *C. r.* **184**, 307; **186**, 1764). Zur Bildung bei der Verdauung von Casein mit Pankreatin (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* **78**, 112) vgl. noch FRÄNKEL, Mitarb., *Bio. Z.* **145**. 228, 232.

F: 284° (Zersetzung; Maquennescher Block) (FRÄNKEL, Mitarb., *Bio. Z.* **145**, 232). Lichtbrechung einer wäßr. Lösung: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 53; *C.* **1922** III, 557. $[\alpha]_D^{18}$: +12,8°

(Wasser; p = 2), +39° (Salzsäure, D: 1,15; p = 1) (F., Mitarb.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: MARCHLEWSKI, NOWOTNÓWNA, *Bl.* [4] **39**, 161; *Bl. Acad. Polon.* [A] **1925**, 156. Potentiometrisch ermittelte Dissoziationskonstanten bei 18°: k_s: $1,82 \times 10^{-10}$; k_b: $1,35 \times 10^{-12}$ (HIRSCH, *Bio. Z.* **147**, 464, 465); bei 25°: k_s: $2,09 \times 10^{-10}$; k_b: $2,29 \times 10^{-12}$ (KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **81**, 247).

Verhalten im Organismus: HARROW, POWER, SHERWIN, *Ber. Physiol.* **40**, 787; *C.* **1927** II, 2207. Biologische Wertigkeit als Nahrungsbestandteil: ABDERHALDEN, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 225; *C.* **1922** III, 1234.

5. ***Aminoderivate der Pentan-carbonsäure-(3)*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$.

3-Amino-pentan-carbonsäure-(3)-nitril, α-Amino-diäthylacetonitril $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2C(CN) \cdot NH_2$ (H 458). *B.* Zur Bildung aus Diäthylketon und Ammoniumcyanid vgl. BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 251; GATEWOOD, JOHNSON, *Am. Soc.* **50**, 1426. — Kp_{12}: 78°; Kp_{15}: 81° (B., SL.). — Reagiert nicht mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung (G., J.). — $C_6H_{12}N_2 + HCl$. Blättchen. Sintert bei 140°, zersetzt sich bei 155° (korr.) (B., SL.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Äther und Kohlenwasserstoffen.

α-Ureido-diäthylacetonitril $C_7H_{13}ON_3 = (C_2H_5)_2C(CN) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem α-Amino-diäthylacetonitril und Kaliumcyanat in kaltem Wasser (BILTZ, SLOTTA, *J. pr.* [2] **113**, 251). — Nadeln (aus Methanol). F: 255° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, kaum in Äther und Petroläther. — Gibt bei wiederholtem Abdampfen mit starker Salzsäure 5.5-Diäthyl-hydantoin.

6. ***Aminoderivate der 2.2-Dimethyl-propan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-2.2-dimethyl-propan-carbonsäure-(1), α-Amino-β.β-dimethyl-buttersäure, α-Amino-tert.-butylessigsäure, Pseudoleucin, tert.-Leucin $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_3C \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (E I 527). *B.* In geringer Menge bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf α-Brom-β.β-dimethyl-buttersäure (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **163**, 153, 179). Durch Hydrierung von Trimethylbrenztraubensäure in Gegenwart von Palladiumschwarz in 25%igem alkoholischem Ammoniak bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 307). — Schmeckt süß (A., R.). Nach subcutaner Injektion tritt im Kaninchenharn α-Ureido-β.β-dimethyl-buttersäure auf (DAKIN, *J. biol. Chem.* **67**, 345). Nach Verfütterung findet sich im Harn neben einer bei 141° schmelzenden Substanz linksdrehendes Pseudoleucin (isoliert als rechtsdrehendes p-Toluolsulfonylderivat, F: 238°; $[\alpha]_D$ +48,8° in Alkohol) (KNOOP, OKADA, *Pflügers Arch. Physiol.* **201**, 5; *C.* **1924** I, 796).

α-Acetamino-β.β-dimethyl-buttersäure, Acetylpseudoleucin $C_8H_{15}O_3N = (CH_3)_3C \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Amino-β.β-dimethyl-buttersäure und Acetanhydrid in siedendem Benzol (KNOOP, OKADA, *Pflügers Arch. Physiol.* **201**, 5; *C.* **1924** I, 796). — Krystalle (aus Wasser). F: 234°. — Wird nach der Verfütterung im Harn wieder unverändert ausgeschieden.

α-Ureido-β.β-dimethyl-buttersäure $C_7H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_3C \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von α-Amino-β.β-dimethyl-buttersäure mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (DAKIN, *J. biol. Chem.* **67**, 346). Tritt im Harn von Kaninchen nach subcutaner Injektion von α-Amino-β.β-dimethyl-buttersäure auf (D.). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 221° (unkorr.; Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 5-tert.-Butyl-hydantoin.

7. ***Aminoderivate der 3-Methyl-butan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Amino-3-methyl-butan-carbonsäure-(2), α-Amino-α-methyl-isovaleriansäure, α-Amino-methylisopropylessigsäure $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Methylisopropylketon mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in verd. Alkohol auf 50—60° und Verseifen des entstandenen Nitrils mit Salzsäure (KURONO, *Bio. Z.* **134**, 436). — Nadeln. Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 293°, sublimiert im offenen Röhrchen bei 290°. — $Cu(C_6H_{12}O_2N)_2$. Tiefblaue Nadeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. [OSTERTAG]

6. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_7H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Hexan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$.

1-Amino-hexan-carbonsäure-(1), 2-Amino-heptansäure, α-Amino-önanthsäure $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Aus inakt. α-Amino-önanthsäure bei der Einw. von gärender Hefe (ABDERHALDEN, GLAUBACH, *Fermentf.* **6**, 353; *C.* **1923** I, 773). — Nadeln.

Färbt sich bei 240° braun, zersetzt sich bei 274°. $[\alpha]_D^{20}$: —4,2° (20%ige Salzsäure; c = 8). Sehr leicht löslich in Xylol und Benzol, löslich in Wasser und Chloroform.

b) Inaktive Form (H 459). *B.* Bei längerem Stehenlassen von α-Brom-önanthsäure mit überschüssigem 25%igem Ammoniak (ABDERHALDEN, GLAUBACH, *Fermentf.* **6**, 350; *C.* **1923** I, 773). — Zersetzt sich bei 275°. — Wird durch Hefe in Rohrzucker-Lösung unter Bildung von linksdrehender α-Amino-önanthsäure gespalten (A., G.; vgl. A., *H.* **130**, 206).

α-Dimethylamino-önanthsäure-äthylester $C_{11}H_{23}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Brom-önanthsäure-äthylester mit Dimethylamin in Benzol im Rohr (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 1846). — Schwach basisch riechendes Öl. Kp_{10}: 100°. — Liefert beim Behandeln mit Natrium und absol. Alkohol β-Dimethylamino-n-heptylalkohol.

Trimethyl-[α-carbäthoxy-n-hexyl]-ammoniumhydroxyd, α-Dimethylamino-önanthsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_{12}H_{27}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. — Jodid $C_{12}H_{26}O_2N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 126° (v. BRAUN, SCHIRMACHER, *B.* **56**, 1846).

Chloracetyl-[α-amino-önanthsäure] $C_9H_{16}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α-Amino-önanthsäure mit Chloracetylchlorid und Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, GLAUBACH, *Fermentf.* **6**, 351; *C.* **1923** I, 773). — Nadeln (aus Wasser). F: 101—104°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Methanol, Essigester, Äther und heißem Benzol, schwer in Wasser.

[α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-önanthsäure] $C_{13}H_{24}O_3NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Amino-önanthsäure und α-Brom-isocaproylchlorid in alkal. Lösung unter starker Kühlung (ABDERHALDEN, GLAUBACH, *Fermentf.* **6**, 352; *C.* **1923** I, 773). — Blättchen (aus Acetessigester). F: 98—102°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Methanol, Essigester und Chloroform, schwer in Ligroin, Benzol und Xylol.

Glycyl-[α-amino-önanthsäure] $C_9H_{18}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Stehenlassen von Chloracetyl-[α-amino-önanthsäure] mit 25%igem Ammoniak (ABDERHALDEN, GLAUBACH, *Fermentf.* **6**, 352; *C.* **1923** I, 773). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 218° (A., G.). Löslich in Xylol, heißem Benzol und siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Methanol, Aceton und Äther (A., G.). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 170—180° 3.6-Dioxo-2-n-amyl-piperazin (A., ROSSNER, *H.* **163**, 154). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 437; *C.* **1928** II, 573. — Wird durch Hefemacerationssaft asymmetrisch gespalten (A., G.).

Leucyl-[α-amino-önanthsäure] $C_{13}H_{26}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Stehenlassen von [α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-önanthsäure] mit überschüssigem 25%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, GLAUBACH, *Fermentf.* **6**, 353; *C.* **1923** I, 773). — Färbt sich bei 230° braun, zersetzt sich bei 247° (A., G.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Essigester, löslich in Benzol und Xylol (A., G.). — Gibt beim Erhitzen für sich auf 260° oder mit Diphenylamin auf 170—180° 3.6-Dioxo-2-isobutyl-5-n-amyl-piperazin (A., ROSSNER, *H.* **163**, 155). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1 n-Natronlauge bei 37°: A., BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 437; *C.* **1928** II, 573.

Chloracetyl-leucyl-[α-amino-önanthsäure] $C_{15}H_{27}O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Leucyl-[α-amino-önanthsäure] und Chloracetylchlorid in 1 n-Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 435; *C.* **1928** II, 573). — Nadeln (aus Wasser). F: 147,5° (korr.). Löslich in Aceton, Essigester, Methanol, Alkohol, heißem Amylalkohol und heißem Toluol, schwerer in Chloroform, Äther und kaltem Wasser.

Glycyl-leucyl-[α-amino-önanthsäure] $C_{15}H_{29}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Chloracetyl-leucyl-[α-amino-önanthsäure] und 25%igem Ammoniak bei 20° (ABDERHALDEN, BROCKMANN, *Fermentf.* **9**, 436; *C.* **1928** II, 573). — Blättchen (aus verd. Ammoniak). F: 240° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Natronlauge bei 37°: A., B. Gibt eine violette Biuretreaktion.

6-Amino-hexan-carbonsäure-(1), 7-Amino-heptansäure, ζ-Amino-önanthsäure $C_7H_{15}O_2N = H_2N \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ (H 459). *B.* Durch Kochen von ζ-Benzamino-önanthsäure (ZEMPLÉN, CSÜRÖS, *B.* **62**, 2124), [ε-Benzamino-n-amyl]-malonsäure (Z., Cs.) oder [ε-Benzamino-n-amyl]-malonsäurediäthylester (TAKAMOTO, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, Nr. 9, S. 108; *C.* **1928** II, 2549) mit konz. Salzsäure. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186—187° (T.), 186° (Z., Cs.). — Beim Erhitzen im Vakuum auf 180—190° entsteht das Lactam der ζ-Amino-önanthsäure (Syst. Nr. 3179) (T.). — Hydrochlorid. F: 97—99° (T.).

2. ***Aminoderivate der 4-Methyl-pentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-4-methyl-pentan-carbonsäure-(1), α-Amino-δ-methyl-n-capronsäure, α-Amino-isoamylessigsäure $C_7H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung äquimolekularer Mengen α-Isoamyl-acetessigester und Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol in konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Hydrolyse der entstandenen Acetylverbindung (K. F. SCHMIDT, *B.* **57**, 706)[1]).

3. ***Aminoderivate der 2-Methyl-pentan-carbonsäure-(2)*** $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

4-Amino-2-methyl-pentan-carbonsäure-(2), γ-Amino-α.α-dimethyl-n-valeriansäure $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (E I 527). *B.* Beim Erhitzen von N-Derivaten des 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidons-(5) mit Halogenwasserstoffsäuren auf oberhalb 210° liegende Temperaturen (RAMART-LUCAS, FASAL, *C. r.* **184**, 1254).

7. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Heptan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$.

1-Amino-heptan-carbonsäure-(1), α-Amino-caprylsäure $C_8H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen von linksdrehender α-Formamino-caprylsäure mit überschüssiger 10%iger Salzsäure (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* **7**, 102; *C.* **1924** I, 551). — Krystalle. $[\alpha]_D$: +12,3° (1n-Natronlauge; c = 0,6). Leichter löslich in Alkohol als die linksdrehende Form.

b) Linksdrehende Form. *B.* Bei der Spaltung von inaktiver α-Amino-caprylsäure durch gärende Hefe (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* **7**, 102; *C.* **1924** I, 550). Beim Kochen von rechtsdrehender α-Formamino-caprylsäure mit überschüssiger 10%iger Salzsäure (A., G., *Fermentf.* **7**, 101). Bei der Einw. von Hefemacerationssaft auf Glycyl-[α-amino-caprylsäure] oder in geringer Menge auf Leucyl-[α-amino-caprylsäure] (A., G.). — Krystalle. F: 276°. $[\alpha]_D$: —13,0° (1n-Natronlauge; c = 2).

c) Inaktive Form (H 461). *B.* Beim Aufbewahren von α-Brom-caprylsäure mit gesättigtem wäßrigem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* **7**, 96; *C.* **1924** I, 550). — Schuppen. F: 263—264° (A., G.). Schwer löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Essigester, Chloroform, Petroläther und Benzol (A., G.). — Bei der Spaltung durch gärende Hefe entsteht linksdrehende α-Amino-caprylsäure (A., G.; vgl. A., *H.* **130**, 206). Einfluß auf die Wirksamkeit von Urease: HUSA, *Am. Soc.* **48**, 3200. — $Cu(C_8H_{16}O_2N)_2$. Blauviolette Krystalle (A., G.).

α-Amino-caprylsäure-methylester $C_9H_{19}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. — $C_9H_{19}O_2N + HCl$. *B.* Aus α-Amino-caprylsäure und methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* **7**, 99; *C.* **1924** I, 551). Nadeln. F: 76—77°.

α-Amino-caprylsäure-äthylester $C_{10}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-caprylsäure und alkoh. Salzsäure (MARVEL, NOYES, *Am. Soc.* **42**, 2275; ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* **7**, 99; *C.* **1924** I, 551). — Kp_{10}: 110°; n_D^{25}: 1,436 (M., N.). — $C_{10}H_{21}O_2N + HCl$. Nadeln. Schmilzt nach MARVEL, NOYES bei 76—77°, nach ABDERHALDEN, GOTO bei 53—54°.

α-Formamino-caprylsäure $C_9H_{17}O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH(C_6H_{13}) \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Neben der linksdrehenden Form bei der Spaltung von inaktiver α-Formamino-caprylsäure mit Brucin in absol. Alkohol; hierbei scheidet sich das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form zuerst aus (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* **7**, 101; *C.* **1924** I, 551). — Nadeln. F: 111°. Die Lösung in 1n-Natronlauge ist rechtsdrehend. — Gibt beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Salzsäure linksdrehende α-Amino-caprylsäure.

b) Linksdrehende Form. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Nadeln. Nicht rein erhalten (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* **7**, 102; *C.* **1924** I, 551). — Beim Kochen mit überschüssiger 10%iger Salzsäure entsteht rechtsdrehende α-Amino-caprylsäure.

c) Inaktive Form. *B.* Bei wiederholtem Erhitzen von α-Amino-caprylsäure mit wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* **7**, 100; *C.* **1924** I, 551). — Krystalle. F: 118°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Petroläther, Essigester und Benzol. — Wird durch Brucin in die optisch-aktiven Komponenten gespalten.

---

[1]) Über α-Amino-isoamylessigsäure vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergw. II [1. I. 1930] veröffentlichten Angaben von CURTIUS, *J. pr.* [2] **125** [1930], 277; DARAPSKY, *J. pr.* [2] **146** [1936], 265.

Chloracetyl-[α-amino-caprylsäure] $C_{10}H_{18}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-caprylsäure und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* 7, 97; *C.* **1924** I, 550). — Krystalle (aus Wasser + Äther). F: 82—83°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Essigester, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Petroläther und Benzol.

[α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-caprylsäure] $C_{14}H_{26}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-caprylsäure und α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* 7, 98; *C.* **1924** I, 551). — Krystalle (aus Äther). F: 123°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Trimethylen-bis-[α-amino-caprylsäure] $C_{19}H_{38}O_4N_2 = CH_2[CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CO_2H]_2$ (E I 527). Vgl. dazu SCHLESINGER, *B.* **58**, 1881.

Dimethylester $C_{21}H_{42}O_4N_2 = CH_2[CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$ (E I 527). Vgl. dazu SCHLESINGER, *B.* **58**, 1882.

Dinitril $C_{19}H_{36}N_4 = CH_2[CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CN]_2$ (E I 527). Vgl. dazu SCHLESINGER, *B.* **58**, 1881.

Glycyl-[α-amino-caprylsäure] $C_{10}H_{20}O_3N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von Chloracetyl-[α-amino-caprylsäure] mit gesättigtem äthylalkoholischem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* 7, 98; *C.* **1924** I, 551). — Krystalle. F: 196° (unkorr.) (A., G.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, Aceton, Benzol und Petroläther (A., G.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150—160° (A., KOMM, *H.* **139**, 157) oder mit Anilin auf 170—180° 3.6-Dioxo-2-n-hexyl-piperazin (A., ROSSNER, *H.* **163**, 154). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 38—40°: A., SICKEL, *H.* **170**, 143. — Bei der Einw. von Hefemacerationssaft erhält man linksdrehende α-Amino-caprylsäure und Glycin (A., G.).

Leucyl-[α-amino-caprylsäure] $C_{14}H_{28}O_3N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_{13})\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von [α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-caprylsäure] mit gesättigtem äthylalkoholischem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, GOTO, *Fermentf.* 7, 99, *C.* **1924** I, 551). — Krystalle. F: 230° (A., G.). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (A., G.). — Gibt beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 200—210° 3.6-Dioxo-2-isobutyl-5-n-hexyl-piperazin (A., ROSSNER, *H.* **163**, 156). — Bei der Einw. von Hefemacerationssaft erhält man wenig linksdrehende α-Amino-caprylsäure und l-Leucin (A., G.).

7-Amino-heptan-carbonsäure-(1), η-Amino-caprylsäure $C_8H_{17}O_2N = H_2N\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$ (H 462; E I 527). *B.* Neben anderen Produkten bei der Beckmannschen Umlagerung des Oxims der ϑ-Oxo-stearinsäure mit konz. Schwefelsäure und Spaltung des entstandenen Säureamids mit rauchender Salzsäure bei 180° (BEHREND, *B.* **29** [1896], 808; G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **1926**, 2207).

2. *Aminoderivate der 3-Äthyl-pentan-carbonsäure-(3)* $C_8H_{16}O_2 = (CH_3\cdot CH_2)_3C\cdot CO_2H$.

2-Amino-3-äthyl-pentan-carbonsäure-(3)-äthylester, β-Amino-α.α-diäthyl-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{21}O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von α.α-Diäthyl-acetessigsäure-äthylester-oxim mit Natrium und Alkohol, neben anderen Produkten (BILLON, *A. ch.* [10], 7, 362). — Kp_{22}: 110°. — $C_{10}H_{21}O_2N + HCl$. Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. — $2C_{10}H_{21}O_2N + H_2PtCl_6$.

8. Aminoderivate der Octan-carbonsäure-(1) $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CO_2H$.

8-Amino-octan-carbonsäure-(1), 9-Amino-nonansäure, ϑ-Amino-pelargonsäure $C_9H_{19}O_2N = H_2N\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$ (H 463; E I 528). *B.* Neben anderen Produkten aus dem Oxim der 9-Oxo-tridecan-carbonsäure-(1) durch Beckmannsche Umlagerung mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200° (VOTOČEK, PRELOG, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* **1**, 62; *C.* **1929** II, 579). — $C_9H_{19}O_2N + HCl$. F: 115°.

ϑ-Acetamino-pelargonsäure $C_{11}H_{21}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Neben Sebacinsäure-monomethylamid beim Erwärmen von ι-Oximino-undecylsäure mit konz. Schwefelsäure (MYDDLETON, BARRETT, *Am. Soc.* **49**, 2263).

9. Aminoderivate der Nonan-carbonsäure-(1) $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$.

9-Amino-nonan-carbonsäure-(1), 10-Amino-decansäure, ι-Amino-caprinsäure $C_{10}H_{21}O_2N = H_2N\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$ (H 463). *B.* Neben Nonan-dicarbonsäure-(1.9) beim Erwärmen des öligen Oxims der κ-Oxo-pentadecylsäure aus Convolvulinolsäure (S. 455) mit

konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Erhitzen mit 48%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 170° (ASAHINA, AKASU, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 523, S. 4; *C.* **1926** I, 915). Entsteht in analoger Weise aus dem Oxim der κ-Oxo-palmitinsäure (As., YAOI, *J. pharm. Soc. Japan* **1925**, Nr. 523, S. 6; *C.* **1926** I, 916). — F: 188° (As., AK.).

10. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{22}O_2$.

1. ***Aminoderivate der Decan-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_9\cdot CO_2H$.

9-Amino-decan-carbonsäure-(1), 10-Amino-undecansäure-(1), ι-Amino-undecylsäure $C_{11}H_{23}O_2N = CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot[CH_2]_8\cdot CO_2H$. *B.* Bei ca. 8-stdg. Erhitzen von 10-Brom-undecansäure-(1) mit flüssigem Ammoniak im Autoklaven auf 50—80° (FLASCHENTRÄGER, HALLE, *H.* **159**, 289). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 187°. Löslich in Alkohol, schwerer löslich in Propanol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester. — Gibt mit Kaliumwismutjodid einen roten krystallinischen Niederschlag. — $2C_{11}H_{23}O_2N + H_2PtCl_6$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure).

2. ***Aminoderivate der 3-Methyl-nonan-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4-Amino-3-methyl-nonan-carbonsäure-(1), 5-Amino-4-methyl-decansäure-(1) $C_{11}H_{23}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxo-3-methyl-2-pentyl-piperidin mit konz. Salzsäure (STAUDINGER, RUZICKA, *Helv.* **7**, 243). — Bei der Oxydation des nicht rein erhaltenen, sirupösen Hydrochlorids mit Permanganat entsteht n-Capronsäure. Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit überschüssigem Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf das Lacton der 4-Oxy-3-methyl-nonan-carbonsäure-(1) (Syst. Nr. 2459).

11. Aminoderivate der Tridecan-carbonsäure-(1) $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$.

1-Amino-tridecan-carbonsäure-(1), α-Amino-myristinsäure $C_{14}H_{29}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 465). *B.* Aus α-Brom-myristinsäure bei der Einw. von gesättigtem wäßrigem Ammoniak bei 37° oder alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 154; *C.* **1924** I, 551). — Löslich in Essigsäure, unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in heißer 1n-Natronlauge, unlöslich in Mineralsäuren (A., T.). — Wird durch gärende Hefe unter Bildung von nicht rein erhaltener linksdrehender α-Amino-myristinsäure gespalten (A., T.; A., *H.* **130**, 206). — $Cu(C_{14}H_{28}O_2N)_2$. Violette Krystalle (A., T.).

Methylester $C_{15}H_{31}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. — $C_{15}H_{31}O_2N + HCl$. *B.* Aus α-Amino-myristinsäure und gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 155; *C.* **1924** I, 551). F: 105°.

Äthylester $C_{16}H_{33}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — $C_{16}H_{33}O_2N + HCl$. *B.* Aus α-Amino-myristinsäure und gesättigter äthylalkoholischer Salzsäure (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 155; *C.* **1924** I, 551). Krystalle (aus Alkohol). F: 83°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther.

Chlorid $C_{14}H_{28}ONCl = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot Cl$. *B.* Aus α-Amino-myristinsäure und Thionylchlorid in wasserfreiem Chloroform auf dem Wasserbad (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 157; *C.* **1924** I, 551). — Schwer löslich in Chloroform und Äther.

Chloracetyl-[α-amino-myristinsäure] $C_{16}H_{30}O_3NCl = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α-Amino-myristinsäure und Chloracetylchlorid in 1n-Natronlauge und Äther (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 154; *C.* **1924** I, 551). — Krystalle. F: 97°.

Äthylester $C_{18}H_{34}O_3NCl = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α-Amino-myristinsäureäthylester und Chloracetylchlorid in wasserfreiem Chloroform unter Eiskühlung (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 156; *C.* **1924**, 551). — Krystalle. F: 58°.

[α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-myristinsäure]-äthylester $C_{22}H_{42}O_3NBr = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Amino-myristinsäureäthylester und α-Brom-isocaproylchlorid in wasserfreiem Chloroform unter Eiskühlung (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 156; *C.* **1924** I, 551). — F: 44°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilaugen.

Glycyl-[α-amino-myristinsäure] $C_{16}H_{32}O_3N_2 = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Chloracetyl-[α-amino-myristinsäure] oder deren Äthylester mit gesättigtem äthylalkoholischem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 154, 156; *C.* **1924** I, 551). — Krystalle. F: 212°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Alkalilauge. — Einw. von Hefemacerationssaft: A., T.

Leucyl-[α-amino-myristinsäure] $C_{20}H_{40}O_3N_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von [α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-myristinsäure]-äthylester mit gesättigtem äthylalkoholischem Ammoniak (ABDERHALDEN, TANAKA, *Fermentf.* **7**, 157; *C.* **1924** I, 551). — F: 218°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Lauge.

12. Aminoderivate der Pentadecan-carbonsäure-(1) $C_{16}H_{32}O_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO_2H$.

1-Dimethylamino-pentadecan-carbonsäure-(1)-äthylester, α-Dimethylamino-palmitinsäure-äthylester $C_{20}H_{41}O_2N$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von α-Brom-palmitinsäure-äthylester mit überschüssigem Dimethylamin in Benzol im Rohr (v. BRAUN, *B.* **56**, 2179). — Dickflüssiges, fast geruchloses Öl. Kp_{11}: 215—217°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Dimethylamino-cetylalkohol.

Hydroxymethylat $C_{21}H_{45}O_3N$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{13}\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{44}O_2N\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 134° (v. BRAUN, *B.* **56**, 2180).

13. Aminoderivate der Hexadecan-carbonsäure-(1) $C_{17}H_{34}O_2$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot CO_2H$.

16-Amino-hexadecan-carbonsäure-(1), ω-Amino-margarinsäure $C_{17}H_{35}O_2N$ = $H_2N\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Dihydrozibetonisoxim $H_2C\cdot[CH_2]_7\cdot CO$ / $H_2C\cdot[CH_2]_7\cdot NH$ (Syst. Nr. 3179) mit konz. Salzsäure (RUZICKA, *Helv.* **9**, 247). — Die freie Aminosäure ist löslich in Eisessig und fast unlöslich in heißem Alkohol. — $C_{17}H_{35}O_2N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 153°.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Aminoderivate der Äthylencarbonsäure $C_3H_4O_2$ = $CH_2:CH\cdot CO_2H$.

β-Diäthylamino-acrylsäure-äthylester $C_9H_{17}O_2N$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propiolsäureäthylester und Diäthylamin in Benzol (STRAUS, VOSS, *B.* **59**, 1690). — Angenehm riechendes, viscoses, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{18}: 129—130°; $Kp_{0,15}$: 90° bis 91°. Zersetzt sich nach kurzer Zeit.

β-[α-Methyl-ureido]-acrylsäure $C_5H_8O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (H 466). Diese Verbindung muß mit Rücksicht auf die Konstitution des Methyluracilcarbonsäureäthylesters (s. H **25**, 254) jetzt als β-[ω-Methyl-ureido]-acrylsäure $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ aufgefaßt werden (BEILSTEIN-Redaktion).

2. Aminoderivate der Propen-(1)-carbonsäure-(1) $C_4H_6O_2$ = $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

γ-Dimethylamino-crotonsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-[γ-carboxy-allyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ bzw. **γ-Dimethylamino-crotonsäure-methylbetain, Crotonbetain, Apocarnitin** $C_7H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_3\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. Zur Konstitution vgl. LINNEWEH, *H.* **176**, 217; **182**, 8. — *V.* In geringer Menge in Liebigs Fleischextrakt; ist vielleicht bei der Isolierung aus Carnitin entstanden (LINNEWEH, *H.* **175**, 92; **182**, 10). — *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von γ-Chlor-crotonsäure-äthylester mit überschüssiger alkoholischer Trimethylamin-Lösung bei Gegenwart einer Spur Natriumjodid im Rohr auf 100° und wiederholten Eindampfen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (L., *H.* **176**, 218). Die Salze entstehen aus Carnitin beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erst auf dem Wasserbad, dann auf 130° (ENGELAND, *B.* **54**, 2210; L., *H.* **182**, 9), beim Kochen mit Salzsäure (L., *H.* **182**, 10) sowie bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei Siedetemperatur (L., *H.* **182**, 9; vgl. KRIMBERG, *H.* **53** [1907], 514) oder im Rohr bei 150—160° (E.). — Isolierung aus Liebigs Fleischextrakt: L., *H.* **175**, 93. Die freie Base erhält man aus dem Chlorid über das Phosphorwolframat (L., *H.* **176**, 220). — Zersetzt sich bei 200—205° im geschlossenen Röhrchen (L., *H.* **176**, 220). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; ist an der Luft zerfließlich (L., *H.* **176**, 220). — Das Chlorid entfärbt saure und alkalische Permanganat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sofort, bei 3—4° langsam (E.). Das Chlorid gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz in wäßr. Lösung γ-Dimethylamino-buttersäure-

methylbetain (S. 838) (E.; L., *H.* **175**, 95; **176**, 220; **182**, 9; vgl. CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 397). — Geht bei der Fäulnis mit fauler Pankreasflocke in γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain über (L., *H.* **181**, 55). Nach subcutaner Injektion von Crotonbetain findet sich im Hundeharn unverändertes Crotonbetain und wenig Carnitin (S. 937) (L., *H.* **181**, 50). Physiologische Wirkung: L., *H.* **181**, 46.

Chlorid $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl$. Etwas hygroskopische Prismen. Zersetzt sich bei 203—205° (LINNEWEH, *H.* **176**, 218). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Methanol und Wasser (L.). Ist optisch inaktiv (ENGELAND, *B.* **54**, 2211; L., *H.* **175**, 94). — $C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen oder Säulen. F: 215—217° (korr.) (L., *H.* **175**, 94; **176**, 219; **182**, 9). Krystallographisches: L., *H.* **182**, 11, 96. — $2C_7H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 221—222° (L., *H.* **176**, 219). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Pikrat $C_7H_{14}O_2N\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 187—189° (L., *H.* **176**, 220).

γ-Dimethylamino-crotonsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_3N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — Chloroplatinat $2C_9H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äthylalkoholische Lösung von γ-Dimethylamino-crotonsäure-chlormethylat und Versetzen mit alkoh. Platinchlorid-Lösung (LINNEWEH, *H.* **175**, 95; **176**, 219). Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 223—225° (Zers.).

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_5H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate der Buten-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_5H_8O_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Amino-buten-(3)-carbonsäure-(1), α-Amino-allylessigsäure $C_5H_9O_2N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 467). *B.* Beim Behandeln von α-Amino-allylmalonsäurediäthylester mit überhitztem Wasserdampf (LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **43**, 932).

2. ***Aminoderivate der Buten-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_5H_8O_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Dimethylamino-buten-(2)-carbonsäure-(1)-nitril, Dimethyl-[α-cyan-crotyl]-amin $C_7H_{12}N_2 = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH(CN)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Crotonaldehyd auf ein Gemisch aus salzsaurer Dimethylamin-Lösung und Kaliumcyanid (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 276; *C.* **1926** I, 875). — Bewegliche Flüssigkeit. $Kp_{10,5}$: 64—65°. D_4^{20}: 0,8761. Schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid 1-Dimethylamino-1-phenyl-buten-(2). [KÜHN]

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Aminoderivate der Methandicarbonsäure $C_3H_4O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Aminomethandicarbonsäure, Aminomalonsäure $C_3H_5O_4N = H_2N\cdot CH(CO_2H)_2$ (H 469; E I 529). Liefert bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid, p-Toluolsulfochlorid und Naphthalinsulfochlorid entgegen der Angabe von HAAS (*Bio. Z.* **76**, 81, 84) immer das entsprechende Glycinderivat unter Abgabe von Kohlendioxyd (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 208 Anm. 1).

Aminomalonsäure-diäthylester $C_7H_{13}O_4N = H_2N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (H 470; E I 530). *B.* Durch Hydrierung von Isonitrosomalonester in Gegenwart von Platinmohr in absol. Äther (PUTOCHIN, *B.* **56**, 2214; Ж. **55**, 43). Zur Bildung durch Reduktion von Isonitrosomalonester mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther nach PILOTY, NERESHEIMER (*B.* **39** [1906], 514) vgl. a. LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1361; *Bl.* [4] **47** [1930], 1278; C., *Bl.* [4] **47**, 1282). — Kp_{12}: 116—118°; Kp_{16}: 122—123° (L., C., *C. r.* **186**, 1361; *Bl.* [4] **47**, 1278; C.). D_4^{16}: 1,100; n_D^{16}: 1,4353 (C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin (C.). — Zersetzt sich in unreinem Zustand ziemlich leicht: bleibt beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß unverändert; absorbiert an der Luft schnell Kohlendioxyd (C.). Gibt bei der Einw. von Natrium und Äther oder von Natriumäthylat-Lösung die Natriumverbindung (L., C., *C. r.* **186**, 1362); diese liefert bei der Einw. von Isobutyljodid α-Amino-isobutylmalonsäure-diäthylester und reagiert analog mit Allylbromid und Benzylbromid (L., C., *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 932). Bei der Einw. von überschüssigem Trimethylenbromid auf die Natriumverbindung auf dem Wasserbad entsteht nicht näher beschriebener Pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester, der beim Behandeln mit starker Salzsäure auf dem Wasserbad in Prolin übergeht (PUTOCHIN). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf die Natrium-

verbindung erhält man Acetaminomalonsäure-diäthylester (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 932; **49** [1931], 42; C., *Bl.* [4] **49**, 45). Liefert beim Behandeln mit Chloressigester in Natriumäthylat-Lösung und Verseifen des Reaktionsgemischs mit kalter 3%iger Kalilauge dl-Asparaginsäure und Iminodiessigsäure (KEIMATSU, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 111; *C.* **1929** II, 2552). Die Natriumverbindung gibt mit Phosgen Carbonyl-bis-aminomalonester (L., C., *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 933). — Oxalat $C_7H_{13}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 138° (L., C., *C. r.* **186**, 1361; *Bl.* [4] **47** [1930], 1279; C., *Bl.* [4] **47**, 1286). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Aminomalonsäure - diamid, Aminomalonamid $C_3H_7O_2N_3 = H_2N \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ (H 470; E I 530). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197° (CERCHEZ, *Bl.* [4] **47** [1930], 1289; vgl. LOCQUIN, C., *C. r.* **186**, 1361).

Aminomalonsäure-dinitril, Aminomalonitril (trimolekulare Blausäure, Tris-cyanwasserstoff) $C_3H_3N_3 = H_2N \cdot CH(CN)_2$ (H 470). Ist als Imino-amino-bernsteinsäure-dinitril bzw. Diaminomaleinsäure-dinitril (S. 949) aufzufassen; vgl. die dort zitierte Literatur.

Methylaminomalonsäure $C_4H_7O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf Brommalonsäure in Methanol unter Kühlung (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 208). — Blättrige Krystalle. Spaltet bei 137—142° Kohlendioxyd ab und geht in Sarkosin über. Liefert bei der Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid unter Kohlendioxydabspaltung N-p-Toluolsulfonyl-sarkosin. — Verhalten im Tierkörper: K., OE., *H.* **171**, 209.

Formaminomalonsäure-diäthylester $C_8H_{13}O_5N = OHC \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (H 470). Zur Bildung durch Reduktion von Isonitrosomalonester mit Zinkstaub und Ameisensäure nach CONRAD, SCHULZE (*B.* **42** [1909], 733) vgl. LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **47**, [1930], 1276. — F: 49°. Kp_{11}: 173—174°.

Acetaminomalonsäure-diäthylester $C_9H_{15}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf die Natriumverbindung des Aminomalonsäure-diäthylesters oder auf freien Aminomalonsäure-diäthylester in Gegenwart von Pyridin (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 932; **49** [1931], 42; C., *Bl.* [4] **49**, 45). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. Kp_{20}: 185° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Isobutyrylaminomalonsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog Acetaminomalonsäure-diäthylester (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 932; **49** [1931], 42; C., *Bl.* [4] **49**, 46). — Nadeln. F: 74°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, leicht in Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther und in heißem Wasser.

Isovalerylaminomalonsäure - diäthylester $C_{12}H_{21}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog Acetaminomalonsäure-diäthylester (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 932; **49** [1931], 42; C., *Bl.* [4] **49**, 46). — F: 49°. Kp_{17}: 185—190°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Isovalerylaminomalonsäure - diamid $C_8H_{15}O_3N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Isovalerylaminomalonsäure-diäthylester (CERCHEZ, *Bl.* [4] **49** [1931], 46). Durch Einw. von Isovalerylchlorid auf Aminomalonsäure-diamid in Pyridin (C.). — Blättchen (aus Wasser). F: 250°. Löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol.

Pelargonoylaminomalonsäure - diäthylester $C_{16}H_{29}O_5N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog Acetaminomalonsäure-diäthylester (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 933; **49** [1931], 42; C., *Bl.* [4] **49**, 47). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Pelargonoylaminomalonsäure - diamid $C_{12}H_{23}O_3N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf den Diäthylester (CERCHEZ, *Bl.* [4] **49** [1931], 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°. Unlöslich in Äther und Wasser.

Carbäthoxyaminomalonsäure - diäthylester $C_{10}H_{17}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 530). *B.* Aus Aminomalonsäure-diäthylester und Chlorameisensäureäthylester in Natriumdicarbonat-Lösung (CERCHEZ, *Bl.* [4] **47** [1930], 1289). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61—62°.

Ureidomalonsäure-diäthylester $C_8H_{14}O_5N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (E I 530). *B.* Beim Erwärmen von Malonsäurediäthylester und Carbamidsäureazid auf dem Wasserbad bis zum Auflösen der Stickstoffentwicklung, neben anderen Produkten (CURTIUS, *B.* **56**, 1581). Aus Aminomalonester und Kaliumcyanat in verd. Essigsäure (CERCHEZ, *Bl.* [4] **47** [1930], 1287). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173° (CE.; vgl. LOCQUIN, CE., *C. r.* **186**, 1361); 145°(?) (CU.). — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Hydantoin (CE.).

Carbonyl-bis-[aminomalonsäure-diäthylester] $C_{15}H_{24}O_9N_2$ = CO[NH·CH(CO_2·C_2H_5)$_2$]$_2$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Phosgen in Toluol auf die Natriumverbindung des Aminomalonsäure-diäthylesters oder in besserer Ausbeute auf freien Aminomalonsäure-diäthylester in Gegenwart von Pyridin (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1362; **188**, 177; *Bl.* [4] **43**, 933; **49** [1931], 48, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit 4%iger Natronlauge Carbonyldiglycin (L., C., *C. r.* **188**, 177; *Bl.* [4] **49** [1931], 50; C., *Bl.* [4] **49**, 52). Beim Kochen mit 10%iger Salzsäure erhält man Hydantoin-essigsäure-(3) (L., C., *C. r.* **188**, 177; *Bl.* [4] **43**, 933; **49**, 50; C., *Bl.* [4] **49**, 53).

2. Aminoderivate der Äthan-dicarbonsäure-(1.2) $C_4H_6O_4$ = $HO_2C·CH_2·CH_2·CO_2H$.

1-Amino-äthan-dicarbonsäure-(1.2), Aminobernsteinsäure, Asparaginsäure $C_4H_7O_4N$ = $HO_2C·CH(NH_2)·CH_2·CO_2H$. Für die von Asparaginsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $HO_2C·\overset{\alpha}{C}H(NH_2)·\overset{\beta}{C}H_2·CO_2H$.

a) ***d-Asparaginsäure*** $C_4H_7O_4N$ = $HO_2C·CH(NH_2)·CH_2·CO_2H$.

[d-Asparaginsäure]-β-amid, d-β-Asparagin, d-Asparagin $C_4H_8O_3N_2$ = $HO_2C·CH(NH_2)·CH_2·CO·NH_2$ (H 471; E I 531). *V.* In den Keimlingen der weißen Lupine (Lupinus albus), neben l-Asparagin (PIUTTI, *Bl.* [4] **33**, 804; *C.* **1924** I, 1941). — Zur Bildung beim Kochen wäßr. Lösungen von l-Asparagin vgl. PI., *Bl.* [4] **33**, 805. — Brechungsindex und Rotationsdispersion wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration: PAGLIARULO, *N. Cim.* **3**, 87; *C.* **1926** II, 538.

Chloracetyl-d-asparagin $C_6H_9O_4N_2Cl$ = $CH_2Cl·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CO·NH_2$. $[M]_D^{20}$: —9,6° (BERLINGOZZI, *R. A. L.* [6] **7**, 1039).

b) ***l-Asparaginsäure***[1]) $C_4H_7O_4N$=$HO_2C·CH(NH_2)·CH_2·CO_2H$ (H 472; E I 531). Zur Konfiguration vgl. KARRER, *Helv.* **6**, 957; HOLMBERG, *B.* **61**, 1898; LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **63** [1930], 450; K. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 682.

Vorkommen und Bildung.

V. Im Preßsaft von Medicago sativa L. (VICKERY, *J. biol. Chem.* **65**, 659, 662). In der Kuhmilch (PICHON-VENDEUIL, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 407; *C.* **1922** I, 55). Im Chymus des Rindes (ABDERHALDEN, *H.* **114**, 299). — *B.* Neuere Literatur über die Bildung bei der Hydrolyse von pflanzlichen und tierischen Proteinen s. bei H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 458. Gehalt verschiedener Eiweißarten an l-Asparaginsäure: JONES, MOELLER, *J. biol. Chem.* **79**, 432. Bildung aus l-Asparagin durch das Enzym Asparaginase s. im Artikel l-Asparagin, S. 897. Bei der Einw. von Bac. pyocyaneus, Bac. prodigiosus, Bac. proteus, Bact. fluorescens und Bact. coli auf ein Gemisch von Fumarsäure und Ammoniumchlorid bei p_H 7,4 und 37° in Gegenwart von Propylalkohol, Natriumnitrit oder Toluol unter anaeroben Bedingungen (QUASTEL, WOOLF, *Biochem. J.* **20**, 547; COOK, W., *Biochem. J.* **22**, 475; W., *Biochem. J.* **23**, 477, 478; vgl. a. den Artikel Fumarsäure, E II **2**, 635). Entsteht aus Casein bei der Vergärung durch Bac. mesentericus vulgatus (GRIMMER, WIEMANN, *Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.* **1**, 13; *C.* **1921** I, 775) und bei langdauernder Verdauung mit Pankreatin (FRÄNKEL, Mitarb., *Bio. Z.* **145**, 239). — *Darst.* durch Hydrolyse von Asparagin mit verd. Salpetersäure: PACHLOPNIK, *Z. Zuckerind. Čsl.* **50**, 139; *C.* **1926** I, 1391.

Physikalische Eigenschaften.

Optische Eigenschaften der Krystalle: KEENAN, *J. biol. Chem.* **62**, 164, 172. — Bei 20° lösen 425 Tle. Wasser 1 Tl. Asparaginsäure; bei 100° ist die Löslichkeit ca. 25mal größer (WUNDERLY, *Ph. Ch.* **112**, 187). Adsorption aus wäßr. Lösung an wasserhaltige Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Fullererde: GRETTIE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 671; an Zuckerkohle: BARTELL, MILLER, *Am. Soc.* **45**, 1109; Adsorption aus Lösungen verschiedener Alkalität an Kohle: PHELPS, PETERS, *Pr. roy. Soc.* [A] **124**, 563; *C.* **1929** II, 2546. — Lichtbrechung wäßr. Lösungen: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 53; *C.* **1922** III, 557. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: MARCHLEWSKI, NOWOTNOWNA, *Bl.* [4] **39**, 161; *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 157; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 645, 646; *C.* **1928** II, 622. Über das Drehungs-

---

[1]) Da der Drehungssinn der Asparaginsäure stark von der Temperatur und dem p_H abhängt, ist die Bezeichnungsweise l(+)-Asparaginsäure (FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 682) oder l(—)-Asparaginsäure (KARRER, Lehrbuch der organischen Chemie, 7. Aufl. [Leipzig 1941], S. 304) nicht zu empfehlen.

vermögen von Asparaginsäure in saurer und alkalischer wäßriger Lösung bei 18° (Konzentration der Asparaginsäure c = 1,3) vgl. LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **63** [1930], 451 (s. Tabelle 1). Zur Abhängigkeit der optischen Drehung vom p_H der Lösung vgl. a. VELLINGER, *Arch. Phys. biol.* **5**, 46; *C.* **1927** I, 2039.

Tabelle 1.

Säure bzw. Base auf 1 Mol Asparaginsäure	$[\alpha]_D^{18}$	$[\alpha]_D^{50}$	Säure bzw. Base auf 1 Mol Asparaginsäure	$[\alpha]_D^{18}$	$[\alpha]_D^{50}$
10 Mol Salzsäure	+25,0°	+23,3°	1 Mol Natronlauge	—18,8°	—21,8°
5 Mol Salzsäure	—	+22,9°	2 Mol Natronlauge	— 4,4°	— 5,6°
3 Mol Salzsäure	+24,5°	—	3 Mol Natronlauge	— 2,9°	— 4,5°
2 Mol Salzsäure	+22,8°	+21,1°	4 Mol Natronlauge	— 3,5°	—
1 Mol Salzsäure	+19,53°	+16,5°	5 Mol Natronlauge	— 3,8°	—
0,5 Mol Salzsäure	—	+11,2°	6 Mol Natronlauge	— 4,1°	—
0,1 Mol Salzsäure	+ 6,78°	—	8 Mol Natronlauge	— 3,8°	—
Wasser	+ 4,7°	+ 0,7°	10 Mol Natronlauge	— 3,2°	— 3,3°
0,5 Mol Natronlauge	— 7,5°	—	30 Mol Natronlauge	— 1,7°	—

Leitfähigkeitstitration von Asparaginsäure mit Natronlauge: WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 289. Scheinbare und wahre Dissoziationskonstanten s. in den Tabellen 2 und 3.

Tabelle 2.
Scheinbare Dissoziationskonstanten von Asparaginsäure in wäßriger Lösung.

Temperatur	k_b	k_{s1}	k_{s2}	Methode
18°	$7,6 \times 10^{-13}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-10}$	potentiometrisch [1])
25°	$1,2 \times 10^{-12}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-10}$	potentiometrisch [2])
30°	—	$1,27 \times 10^{-4}$	—	potentiometrisch [3])

Tabelle 3. Wahre Dissoziationskonstanten von Asparaginsäure in wäßriger Lösung bei 25°.

$K_{S_1} = k_W/k_b$	$K_{S_2} = k_{s1}$	$k_W/K_B = k_{s2}$	Methode
$10^{-1,98}$	$10^{-3,82}$	—	Umrechnung früherer Werte [4])
$10^{-2,05}$	$10^{-3,87}$	10^{-10}	potentiometrisch [5])
$10^{-2,09}$	$10^{-3,87}$	$10^{-9,82}$	potentiometrisch [6])

[1]) HIRSCH, *Bio. Z.* **147**, 466. — [2]) HOPFIELD, HALSTEAD, BRENNAN, ACREE, *Sci.* **52**, 614; vgl. a. HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 448. — [3]) MORTON, *Soc.* **1928**, 1406. — [4]) BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152. — [5]) SIMMS, *J. phys. Chem.* **32**, 1128, 1502. — [6]) GREENSTEIN, *J. biol. Chem.* **93** [1931], 491.

Zur Umrechnung älterer Werte der Dissoziationskonstanten vgl. a. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., 2. Erg.-Bd. [Berlin 1931], S. 1096. Isoelektrischer Punkt: p_H 2,96 (SIMMS, *J. phys. Chem.* **32**, 1128), 2,98 (GREENSTEIN, *J. biol. Chem.* **93** [1931], 491). Elektromotorische Kraft von Ketten mit Lösungen der sauren und neutralen Natrium- und Bariumsalze bei 25°: KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **76**, 125, 132. Potentiometrische Titration: SIMMS, LEVENE, *J. biol. Chem.* **70**, 320; in Gegenwart von Natriumchlorid und Magnesiumchlorid: SIMMS, *J. phys. Chem.* **32**, 1128; mit Natronlauge in Gegenwart von Formaldehyd: HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **104**, 425, 427; *C.* **1929** II, 860. Kataphorese bei p_H 5: FOSTER, SCHMIDT, *Am. Soc.* **48**, 1710, 1712. — Zur hydrolytischen Wirkung auf Ester vgl. BOSMAN, *Trans. roy. Soc. S. Africa* **13**, 245; *C.* **1927** I, 1819.

Chemisches Verhalten.

Autoxydation von Asparaginsäure in Wasser in Gegenwart von aktiver Kohle bei 38°: WIELAND, BERGEL, *A.* **439**, 198, 200; in Gegenwart von Chlorogensäure (E I **10**, 271): OPARIN, *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 542; *C.* **1925** II, 728. Zur Oxydation mit Chromschwefelsäure vgl. LIEBEN, MOLNAR, *M.* **53/54**, 5; mit saurer Permanganat-Lösung vgl. BOTSTIBER, *Bio. Z.* **174**, 71; mit Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure vgl. KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 564; *C.* **1927** I, 1902. Oxydation durch Methylglyoxal s. S. 894. Reduktion von Thionin durch wäßr. Asparaginsäure-Lösung unter Ausschluß von Luft und Licht: AUBEL, GENEVOIS, *C. r.* **183**, 95. Einw. von Hypochlorit auf Asparaginsäure: WRIGHT, *Biochem. J.* **20**, 530. Wird

durch siedendes Wasser in Gegenwart von aktiver Kohle zu Monoammoniummalat hydrolysiert (WUNDERLY, *Ph. Ch.* **112**, 187; vgl. FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 134)[1]); Geschwindigkeit dieser Reaktion: W.; vgl. a. BAUR, *Ph. Ch.* **112**, 202. Zur Einw. von Säuren und Alkalilaugen auf Asparaginsäure vgl. ZELINSKI, SSADIKOW, *Bio. Z.* **141**, 103; Ss., *Bio. Z.* **143**, 498, 499; ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **136**, 219. Zur Bindung von Kohlendioxyd durch alkal. Lösungen von Asparaginsäure vgl. MAJER, *Z. Zuckerind. Čsl.* **53**, 221; *C.* **1929** I, 2481. Asparaginsäure läßt sich durch Behandlung mit Bariumhydroxyd und Kohlendioxyd und anschließende Fällung mit Alkohol oder Aceton annähernd quantitativ fällen (BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **41**, 105). Liefert beim Erwärmen mit einem Gemisch von konz. Salzsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbad l(—)-Chlorbernsteinsäure; analog erhält man mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure l(—)-Brombernsteinsäure (Chem. Fabr. Flora, D.R.P. 348671; *Frdl.* **14**, 1435). Bei der Einw. von Silbernitrat und verd. Salzsäure bei 0° (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* **59**, 486 Anm. 19) oder von Natriumnitrit in Gegenwart von Natriumchlorid in Wasser oder verd. Salzsäure (HOLMBERG, *B.* **61**, 1902) erhält man ebenfalls l(—)-Chlorbernsteinsäure. Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Natriumbromid in verd. Bromwasserstoffsäure entsteht l(—)-Brombernsteinsäure (Ho., *B.* **60**, 2205). l-Asparaginsäure liefert mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Salpetersäure l(—)-Äpfelsäure; die Äpfelsäure ist um so stärker linksdrehend, je höher die Salpetersäure-Konzentration der Lösung ist (Ho., *B.* **61**, 1894, 1898). Beim Zugeben von Asparaginsäure zu einer Lösung von überschüssigem Natriumnitrit entsteht neben der Äpfelsäure ein Produkt vom Schmelzpunkt 91—92° (Zers.) und $[\alpha]_D^{18}$: —2,6°, das vielleicht aus mit etwas β-Nitro-propionsäure verunreinigter β-Nitroso-β-nitro-propionsäure besteht [zersetzt sich an der Luft, beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung unter Bildung von Malonsäure] (Ho., *B.* **61**, 1899). Gibt mit Kobalt(III)-hydroxyd in siedendem Wasser einen permanganatfarbenen Lack, aus dem durch Alkali nur ein Teil des Kobalts ausgefällt wird, wobei eine starke Drehungsänderung auftritt (LIFSCHITZ, *Ph. Ch.* **114**, 497).

Gleichgewicht von Asparaginsäure mit Formaldehyd in Wasser: SVEHLA, *B.* **56**, 336. Bei der Einw. von Chloralhydrat in Alkohol bei 0° erhält man [β.β.β-Trichloräthyliden]-l-asparaginsäure (isoliert als Brucinsalz); analog entsteht mit 4-Nitro-benzaldehyd [4-Nitro-benzyliden]-l-asparaginsäure, mit Salicylaldehyd Salicyliden-l-asparaginsäure (BERGMANN, ENSSLIN, ZERVAS, *B.* **58**, 1040, 1042). Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Methylglyoxal in siedendem Wasser Acetaldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 207); polarimetrische Verfolgung dieser Reaktion: NEU., K., *Bio. Z.* **188**, 201. Zeigt bei der Einw. von Arabinose nur geringe, bei der Einw. anderer Zuckerarten überhaupt keine Melanoidinbildung (GRÜNHUT, WEBER, *Bio. Z.* **121**, 111; vgl. dagegen RIPP, *Z. Verein dtsch. Zuckerind.* **76**, 641; *C.* **1926** II, 2698). Einfluß des Mononatriumsalzes auf die Drehung verschiedener Kohlenhydrate: NEU., K., *Bio. Z.* **174**, 470, 472, 475, 476; **182**, 276, 279, 281. Beim Kochen von l-Asparaginsäure mit Acetanhydrid entsteht 2-Methyl-oxazolon-(5)-essigsäure-(4) (Syst. Nr. 4330) (BERGMANN, STERN, WITTE, *A.* **449**, 301; vgl. HARINGTON, OVERHOFF, *Biochem. J.* **27** [1933], 340). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin nicht isolierte β-Acetamino-lävulinsäure(?), die beim Eindampfen mit verd. Salzsäure geringe Mengen β-Oxy-lävulinsäure, bei der Einw. von Ammoniak Tetramethylpyrazin gibt; beim Destillieren des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure entstehen geringe Mengen Diacetyl (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 747).

Biochemisches Verhalten.

Bei der Einw. von Bact. coli, Bac. pyocyaneus, Bac. prodigiosus, Bac. proteus oder Bact. fluorescens auf Natriumasparaginat bei p_H 7,4 unter anaeroben Bedingungen entsteht in Gegenwart oder Abwesenheit von Nitrit, Toluol oder Propylalkohol Fumarsäure, in Abwesenheit der Zellgifte findet gleichzeitig eine Reduktion von Fumarsäure zu Bernsteinsäure statt (QUASTEL, WOOLF, *Biochem. J.* **20**, 546, 548; COOK, WOOLF, *Biochem. J.* **22**, 475, 479). Über Bildung von l(—)-Äpfelsäure neben Fumarsäure bei der Einw. von Bact. coli auf Asparaginsäure in Gegenwart von Propylalkohol vgl. WOOLF, *Biochem. J.* **23**, 476. Über das reversible Gleichgewicht Fumarsäure + Ammoniak ⇌ Asparaginsäure in Gegenwart von Bakterien vgl. die Angaben im Artikel Fumarsäure (E II **2**, 635). Bei der Einw. von Bac. alkaligenes, Bac. subtilis, Bact. phlei, Bact. megatherium, Bac. pyocyaneus, Bac. prodigiosus, Bac. proteus, Bac. fluorescens, Bac. sporogenes, Bac. histolyticus und Bac. tertius auf Natriumasparaginat bei p_H 7,4 und 37° unter anaeroben Bedingungen entsteht Bernsteinsäure; Fumarsäure konnte nicht festgestellt werden; in Gegenwart von Propylalkohol, Natriumnitrit oder Toluol findet keine Desaminierung statt (COOK, WOOLF, *Biochem. J.* **22**, 477). Reduktion von Methylenblau durch Asparaginsäure in Gegenwart eines Ferments aus Gurkensamen: THUNBERG, *Bio. Z.* **206**, 111; in Gegenwart von Bac. coli: QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 647; in Gegenwart von Bac. prodigiosus: QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **19**, 656. Über das aerobe und anaerobe Wachstum von Bac. prodigiosus, Bact. coli und Bac. proteus auf Asparaginat-Nährböden

[1]) Vgl. dazu auch S. 774 Anm.

vgl. a. Qu., *Biochem. J.* **19**, 643; Qu., STEPHENSON, *Biochem. J.* **19**, 661; Qu., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **23**, 131. Ausführliche Angaben über die Verwertung von Asparaginsäure durch Bakterien vgl. bei H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 463. Einfluß auf die Keimung der Sporen von Phycomyces nitens in Pepton-Lösung: TITS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 550, 552; *C.* **1927** I, 1326. Verwertung im Organismus von Ratten und Mäusen: ABDERHALDEN, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 213; *C.* **1922** III, 1234; von Kaninchen und Hunden: SETH, LUCK, *Biochem. J.* **19**, 367, 369. Spezifisch-dynamische Wirkung beim Hund: RAPPORT, BEARD, *J. biol. Chem.* **80**, 420. Über die Abspaltung von Ammoniak in der überlebenden Leber vgl. BORNSTEIN, ROESE, *Bio. Z.* **212**, 129. Zur Desaminierung im Organismus vgl. ferner AHLGREN, *C. r. Soc. Biol.* **90**, 1187; *C.* **1924** II, 492. Zusammenfassende Angaben über das physiologische Verhalten von Asparaginsäure s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1279; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 461.

Analytisches; Salze der l-Asparaginsäure.

Gibt mit 4-Nitro-benzoylchlorid in siedender Soda-Lösung vorübergehend eine nicht spezifische dunkelweinrote bis blauviolette Färbung; bei raschem Abkühlen bleibt die Farbe etwas länger; Zusatz von $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ oder Natriumsulfid verhindert die Reaktion (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757). Mikrochemischer Nachweis, auch neben anderen Aminosäuren: WERNER, *Mikroch.* **1**, 45; *C.* **1924** I, 1982; vgl. BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 362. Zur Bestimmung nach VAN SLYKE vgl. GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665. Zur Bestimmung in Proteinhydrolysaten und zur Trennung von anderen Aminosäuren auf Grund der Unlöslichkeit des Bariumsalzes in Alkohol vgl. a. JONES, MOELLER, *J. biol. Chem.* **79**, 435. Acidimetrische und alkalimetrische Titration mit Thymolphthalein und Methylrot in wäßrig-alkoholischer Lösung: HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 505, 506, 508, 514; *C.* **1924** I, 1421; vgl. FOREMAN, *Biochem. J.* **14**, 466; mit Thymolblau und Alizaringelb in wäßr. Lösung: FELIX, MÜLLER, *H.* **171**, 4. Bestimmung durch Leitfähigkeitstitration und durch potentiometrische Titration s. bei den physikalischen Eigenschaften, S. 893.

$CuC_4H_5O_4N + H_2O$. Über den Wassergehalt von asparaginsaurem Kupfer vgl. ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 108. Leitvermögen der wäßr. Lösung: A., SCH. — Verbindung von asparaginsaurem Calcium mit Calciumchlorid. Leicht löslich in Wasser (BAYER & Co., D.R.P. 357754; *C.* **1922** IV, 1086; *Frdl.* **14**, 363). — $Sr(C_4H_6O_4N)_2 + SrCl_2 + 2H_2O$. Mikrokrystallinisch (ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **21**, 1177). — Über Verbindungen von Bariumasparaginat und Bariumchlorid vgl. ANSLOW, KING.

[l-Asparaginsäure]-β-äthylester $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 475). $[\alpha]_D^{18}$: +3,8° (Wasser; p = 7); Rotationsdispersion in wäßr. Lösung bei Wellenlängen zwischen 6708 und 4046 Å: MAZZA, DELLO JOJO, *R. A. L.* [6] **5**, 299; M., *R. A. L.* [6] **7**, 148; PAGLIARULO, *R. A. L.* [6] **5**, 505; **7**, 577.

[l-Asparaginsäure]-diäthylester $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 475; E I 532). Kp_{11}: 127° (MAZZA, DELLO JOJO, *R. A. L.* [6] **5**, 295). $[\alpha]_D^{18}$: —9,50° (unverd.); Rotationsdispersion bei Wellenlängen zwischen 6708 und 4678 Å: M., D. J. — Liefert mit Natriumnitrit in verd. Salpetersäure schwach rechtsdrehende Äpfelsäure; die Äpfelsäure dreht um so stärker nach rechts, je höher die Salpetersäure-Konzentration der Lösung ist (HOLMBERG, *B.* **61**, 1903). Zur Überführung in Diazobernsteinsäurediäthylester (H 475) vgl. LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **45**, 594; **52**, 489; **55**, 796; CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1807; HOLMBERG, *B.* **61**, 1902, 1905; LINDEMANN, WOLTER, GROGER, *B.* **63** [1930], 711; WEISSBERGER, HAASE, *B.* **64** [1931], 2901; WEI., BACH, *B.* **65** [1932], 266. Liefert beim Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Salzsäure 3-Amino-2.5-dimethyl-hexandiol-(2.5) (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 42; *C.* **1928** II, 50).

[l-Asparaginsäure]-β-isoamylester $C_9H_{17}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ (H 476). $[\alpha]_D^{20}$: +6,9° (Wasser; p = 3); Rotationsdispersion in wäßr. Lösung bei Wellenlängen zwischen 6708 und 4046 Å: MAZZA, DELLO JOJO, *R. A. L.* [6] **5**, 300; M., *R. A. L.* [6] **7**, 148; PAGLIARULO, *R. A. L.* [6] **6**, 157; **7**, 577.

[l-Asparaginsäure]-diisoamylester $C_{14}H_{27}O_4N = C_5H_{11}\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Asparaginsäure mit isoamylalkoholischer Salzsäure (MAZZA, DELLO JOJO, *R. A. L.* [6] **5**, 295). — Farblose, ölige Flüssigkeit. Riecht nach Isoamylalkohol und Piperidin. Kp_{20}: 198—199°. Mischbar mit Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{16}$: +8,50° (unverd.); Rotationsdispersion bei Wellenlängen zwischen 6708 und 4678 Å: M., D. J. [AMMERLAHN]

[l-Asparaginsäure]-β-amid, l-β-Asparagin, l-Asparagin $C_4H_8O_3N_2$ = $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 476; E I 531). Zur Konfiguration vgl. KARRER, SCHLOSSER, *Helv.* **6**, 413; K., *Helv.* **6**, 957; LUTZ, *B.* **62**, 1918.

Vorkommen und Darstellung.

V. Über Vorkommen von l-Asparagin in Pflanzen und Tieren vgl. die Angaben bei C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. [Jena 1929/1931]; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 472, 475; K. TAUBÖCK, A. WINTERSTEIN in G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 3. Tl. [Wien 1933], S. 192. Asparagin findet sich in der Frucht von Ginkgo biloba (KAWAMURA, *Japan. J. Chem.* **3**, 106; *C.* **1928** II, 2255), in etiolierten Getreidekeimlingen (JODIDI, *J. agric. Res.* **34**, 649; *C.* **1927** II, 2405; vgl. SMIRNOW, *Bio. Z.* **137**, 1), in den Blättern und der Rinde von Salix triandra L. (BRIDEL, BÉGUIN, *C. r.* **183**, 232), in den Blüten und Blättern von Ulex europaeus L. (BRIDEL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 1378; *C.* **1929** I, 1360, 2195), in etiolierten Keimlingen von Lupinus luteus (TOKAREWA, *H.* **158**, 29), im Preßsaft von Lupinus albus, neben geringen Mengen d-Asparagin (PIUTTI, *Bl.* [4] **33**, 804; vgl. BONNET, *C. r.* **189**, 373), im Preßsaft von Medicago sativa (Alfalfa) (VICKERY, *J. biol. Chem.* **60**, 652; **65**, 659), in den Blättern der Feuerbohne (Phaseolus vulgaris var. multiflorus) (CHIBNALL, *Biochem. J.* **16**, 344, 599, 608; **18**, 396; vgl. CH., *Biochem. J.* **18**, 405). Abhängigkeit der Bildung des Asparagins vom Ernährungszustand der Keimlinge: PRIANISCHNIKOW, *Ber. dtsch. bot. Ges.* **40**, 242; *C.* **1923** I, 357. Über die Bedeutung von Asparagin im Stoffwechsel der reifen Pflanze vgl. CH., *Biochem. J.* **18**, 396. — *Darstellung* aus Lupinus albus und Vicia sativa nach der Diffusionsmethode: PIUTTI, *Rend. Accad. Sci. fis. Napoli* [3] **30**, 189; *C.* **1926** II, 596.

Physikalische Eigenschaften.

Härteanisotropie der Krystalle: REIS, ZIMMERMANN, *Z. Kr.* **57**, 489. F: 225° (Maquennescher Block) (BRIDEL, BÉGUIN, *C. r.* **183**, 232). Rotationsdispersion der Krystalle: LONGCHAMBON, *C. r.* **178**, 91; *Bl. Soc. franç. Min.* **45**, 242; *C.* **1924** I, 2070. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: MARCHLEWSKI, NOWOTNOWNA, *Bl.* [4] **39**, 162; *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 158; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 645, 646; *C.* **1928** II, 622. Ist piezoelektrisch (HETTICH, SCHLEDE, *Z. Phys.* **50**, 263; *C.* **1929** I, 1893; LUCAS, *C. r.* **178**, 1892).

5 cm³ einer gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 21—22° 0,056 g (PFEIFFER, ANGERN, *H.* **133**, 186). 1 Tl. wasserhaltiges Asparagin löst sich bei 0° in 115, bei 20° in 46,6 Tln. Wasser; unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol (EISENSCHIMMEL, *Z. Zuckerind. Čsl.* **51** [1926/27], 341). Löslichkeit in absol. Alkohol und in Chinolin sowie im äquimolekularen Gemisch beider bei 20—25°: PUCHER, DEHN, *Am. Soc.* **43**, 1755. Adsorption aus wäßr. Lösung an wasserhaltige Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Fullererde: GRETTIE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 671. Koagulierende Wirkung auf Lösungen von Caseinnatrium und Edestinnatrium: ISGARYSCHEW, BOGOMOLOWA, *Koll.-Z.* **38**, 239; *C.* **1926** I, 3307. Dichten und Brechungsindices wäßr. Lösungen: EI., *Z. Zuckerind. Čsl.* **51**, 340. Drehungsvermögen von

Säure bzw. Base auf 1 Mol Asparagin	$[\alpha]_D^{20}$	Säure bzw. Base auf 1 Mol Asparagin	$[\alpha]_D^{20}$
30 Mol Salzsäure	+30,0°	0,1 Mol Natronlauge	—5,3°
10 Mol Salzsäure	+28,3°	0,5 Mol Natronlauge	—7,3°
3 Mol Salzsäure	+27,3°	1,0 Mol Natronlauge	—9,3°
2 Mol Salzsäure	+25,3°	2,0 Mol Natronlauge	—9,3°
1 Mol Salzsäure	+20,0°	4,0 Mol Natronlauge	—8,6°
0,1 Mol Salzsäure	— 2,0°	10,0 Mol Natronlauge	—7,3°
Wasser	— 5,3°	30,0 Mol Natronlauge	—7,0°

l-Asparagin in saurer und alkalischer 0,1m-Lösung (LUTZ, *B.* **62**, 1918) s. in der obenstehenden Tabelle. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration: EI., *Z. Zuckerind. Čsl.* **51**, 342. Rotationsdispersion wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration: PAGLIARULO, *N. Cim.* **3**, 89; *C.* **1926** II, 538. Einfluß des p_H und verschiedener Neutralsalze auf die Rotationsdispersion wäßr. Lösungen: LIQUIER, *C. r.* **180**, 1917; **183**, 196; *Ann. Physique* [10] **8**, 155, 165; L., DESCAMPS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 459; *C.* **1927** I, 1572. Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 20° k_s: $1,4 \times 10^{-9}$; k_b: $1,4 \times 10^{-12}$ (durch potentiometrische Titration bestimmt) (TILLMANS, HIRSCH, STRACHE, *Bio. Z.* **199**, 403, 411). Wahre Dissozitationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° $K_S (= k_W/k_b)$: $10^{-2,08}$; $K_B (= k_W/k_s)$: $10^{-5,03}$ (aus früheren Werten berechnet) (BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152). Isoelektrischer Punkt: p_H 4,3 (BACH, *Bl. Soc. Chim. biol.* **9**, 1237; *C.* **1928** I, 2972).

Chemisches Verhalten.

Bei längerem Kochen einer wäßr. Lösung von l-Asparagin bilden sich geringe Mengen d-Asparagin (PIUTTI, *Bl.* [4] **33**, 804). Beim Erhitzen von Asparagin in Glycerin auf 160—170° entstehen 3.6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2.5)-diamid und nicht näher beschriebene Hydrolyseprodukte dieser Verbindung (SHIBATA, *Acta phytoch.* **2**, 196; *C.* **1927** II, 2199). Autoxydation beim Kochen der wäßr. Lösung mit aktiver Kohle: FÜRTH, KAUNITZ, *M.* **53/54**, 134. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 564; *C.* **1927** I, 1902. Zur Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung vgl. BOTSTIBER, *Bio. Z.* **174**, 71. Asparagin gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung bei 60° Spuren von Harnstoff und größere Mengen Cyansäure (nachgewiesen durch Überführung in Harnstoff) (FOSSE, *Bl.* [4] **29**, 167, 172). Reduktion von Thionin durch wäßr. Asparagin-Lösung unter Ausschluß von Luft und Licht: AUBEL, GENEVOIS, *C. r.* **183**, 95. Einw. von Natriumhypochlorit bei Zimmertemperatur und bei ca. 38°: ENGFELDT, *H.* **121**, 32. Asparagin spaltet bei der Destillation mit 3%iger Natriumsulfid-Lösung im Vakuum bei 40° 0,2%, nach längerem Aufbewahren ca. 50% des gesamten Asparagin-Stickstoffs als Ammoniak ab (KÜSTER, IRION, *H.* **184**, 237). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Asparagin in essigsaurer Lösung wird die einer NH_2-Gruppe entsprechende Menge Stickstoff, in salzsaurer Lösung der gesamte Stickstoff abgespalten (PLIMMER, *Soc.* **127**, 2654). Asparagin liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in 2n-Salzsäure bei Gegenwart von Natriumchlorid unter Kühlung l(−)-α-Chlor-bernsteinsäure-α'-amid (HOLMBERG, *B.* **59**, 1572). Einw. von Formaldehyd: VAN LAER, *Bl. Soc. chim. Belg.* **28**, 383; *C.* **1923** I, 901. Gibt bei der Einw. von Methylglyoxal in siedendem Wasser Acetaldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak (NEUBERG, KOBEL, *Bio.Z.* **188**, 207). Beim Schütteln des Natriumsalzes des Asparagins mit Benzaldehyd in Wasser entsteht nicht näher beschriebenes Benzylidenasparagin, das bei der Oxydation mit Permanganat 6-Oxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) liefert und beim Behandeln mit Alkalihypobromit-Lösung in 5-Brom-6-oxy-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) übergeht (CHERBULIEZ, STAVRITCH, *Helv.* **5**, 277). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzochinon und Toluchinon in Wasser: COOPER, NICHOLAS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 60T; *C.* **1927** I, 2203; COO., HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320. Über die Bildung von Melanoidin beim Kochen mit Glucose in wäßr. Lösung vgl. AMBLER, *Ind. Eng. Chem.* **21**, 49; *C.* **1929** II, 414; beim Kochen mit Fructose: RIPP, *Z. Verein dtsch. Zuckerind.* **76**, 642; *C.* **1926** II, 2698.

E I 532, Z. 16 v. u. nach „Alkohol" füge zu „bei Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure".

Biochemisches Verhalten.

Asparagin wird durch das Enzym Asparaginase hydrolytisch in Asparaginsäure und Ammoniak gespalten (CLEMENTI, *R. A. L.* [5] **30** II, 198; **31** II, 488; CL., CANTAMESSA, *G.* **54**, 781); dieses Enzym findet sich in vielen Pilzen und Pflanzen, z. B. in der Brauereihefe (GEDDES, HUNTER, *J. biol. Chem.* **77**, 218, 226), in Aspergillus niger (BACH, *C. r.* **187**, 955; *Bl. Soc. Chim. biol.* **11**, 128; *C.* **1929** I, 2891; vgl. SHIBATA, *B. Ph. P.* **5** [1904], 392), in den Wurzeln keimender Gerste (GROVER, CHIBNALL, *Biochem. J.* **21**, 861, 862, 863, 864). Die Asparaginase aus den Gerstenwurzeln wirkt spezifisch auf l-Asparagin und greift d-Asparagin nicht an (GR., CH., *Biochem. J.* **21**, 864). Ammoniak-Abspaltung bei der Einw. einer Amidase aus Aspergillus flavus: THAKUR, NORRIS, *J. indian Inst. Sci.* [A] **11**, 152; *C.* **1929** I, 1014. Über Vorkommen von Araginase in tierischen Organen, so z.B. in Leber, Niere, Pankreas, Darm, Milz und Blut der Herbivoren vgl. CLEMENTI, *R. A. L.* [5] **30** II, 198; **31** II, 490; BORNSTEIN, ROESE, *Bio. Z.* **212**, 129, 140; LANG, *B. Ph. P.* **5** [1904], 342; v. FÜRTH, FRIEDMANN, *Bio. Z.* **26** [1910], 435. Über Vorkommen von Araginase in der menschlichen Placenta vgl. MAEDA, *Bio. Z.* **143**, 356. Ausführliche Angaben über Asparaginase finden sich bei C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Bd. II [Leipzig 1926], S. 780; TH. BERSIN in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie, S. 588; W. GRASSMANN, P. STADLER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 1950. Bei der Einw. des Bac. pyocyaneus auf Asparagin bilden sich in einer Magnesiumsulfat und Kaliumphosphat enthaltenden Lösung Äpfelsäure, Fumarsäure, Propionsäure und Ameisensäure (AUBEL, *C. r.* **173**, 179); in einer Ammoniumsulfat enthaltenden Lösung wird Asparagin von Bac. pyocyaneus in Ammoniak, Äpfelsäure und Acetaldehyd übergeführt (SUPNIEWSKI, *Bio. Z.* **154**, 101; *C. r. Soc. Biol.* **89**, 1380; *C.* **1924** I, 1679). Bei der Einw. von Bac. fluorescens auf Asparagin entstehen Essigsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure und Kohlendioxyd (BLANCHETIÈRE, *Ann. Inst. Pasteur* **34**, 397, 404; *C.* **1920** III, 520). Saké-Hefe bewirkt Bildung von Bernsteinsäure aus Asparagin (NAKAMOTO, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **5**, 287; *C.* **1925** I, 977). Bei längerer Einw. von Spinatblätterbrei auf Asparagin in Wasser bei 25° in Gegenwart von wenig Toluol entsteht wahrscheinlich Asparagyl-l-asparaginsäure (S. 900) (RAVENNA, *G.* **50** I, 252; *R. A. L.* [5] **29** I, 56). Asparagin wird durch Magen- und Sojabohnenurease nicht gespalten (LUCK, SETH, *Biochem. J.* **18**, 1230). Verwertung von

Asparagin durch den Timothee-Bacillus: BRAUN, STAMATELAKIS, KONDO, *Bio. Z.* **145**, 392, 394; durch Bacillus pyocyaneus: GORIS, LIOT, *C. r.* **174**, 576; durch Streptothrix und Sarcina aurantiaca: READER, *Biochem. J.* **21**, 905; durch die Wurzelbacillen von Calendula officinalis: PEROTTI, ZAFFUTO, *R. A. L.* [5] **32** I, 96. Verwertung von Asparagin als Stickstoffquelle durch Pilze: SCHNÜCKE, *Bio. Z.* **153**, 376; durch gärende Hefe: v. EULER, FINK, *H.* **157**, 234. — Zusammenfassende Angaben über die physiologische Wirkung von Asparagin s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1280; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 473. Reizwirkung verd. Lösungen auf das Keimen von Weizen: BECKER, *Landw. Jb.* **63**, 520; *C.* **1926** II, 487. Einfluß des Kaliumsalzes auf die Pflanzenatmung: KLEIN, PIRSCHLE, *Bio. Z.* **176**, 25.

Analytisches.

Asparagin gibt mit Benzochinon eine rote Färbung (COOPER, NICHOLAS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 60T; *C.* **1927** I, 2203). Gibt mit p-Nitrobenzoylchlorid in siedender 2n-Soda-Lösung eine (nicht spezifische) dunkelweinrote bis violettblaue, vorübergehende Färbung (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757). Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform und durch Überführung in das Kupfersalz und das Phosphorwolframat: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 361; WERNER, *Mikroch.* **1**, 41, 45; *C.* **1924** I, 1982. Titrimetrische Bestimmung mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure und Aceton bei Gegenwart von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) als Indikator: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49. Bestimmung durch konduktometrische Titration mit Natronlauge: WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 289. Zur Titration mit alkoh. Alkali vgl. FOREMAN, *Biochem. J.* **14**, 466.

Salze des l-Asparagins.

$C_4H_8O_3N_2 + H_2O$. Piezoelektrischer Effekt: GIEBE, SCHEIBE, *Z. Phys.* **33**, 765; *C.* **1926** I, 317. — $Cu(C_4H_7O_3N_2)_2$. Die gesättigte Lösung dreht deutlich nach links (ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **164**, 41). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration: A., SCH., *H.* **163**, 109. — $Cr(C_4H_7O_3N_2)_3 + 1{,}5\,H_2O$. Zur Konstitution vgl. SARKAR, *Bl.* [4] **39**, 1387; FLORENCE, COUTURE, *Bl.* [4] **39**, 643. *B.* Beim Kochen von Asparagin mit frisch gefälltem Chromtrioxyd oder bei der Einw. von Trichlorotripyridinchrom $[CrPy_3Cl_3]$ auf Asparagin in siedendem verdünntem Ammoniak (FL., C.). Rote mikrokrystalline Nadeln (aus Wasser) (FL., C.).

Methylen-l-asparaginsäure $C_5H_7O_4N = CH_2:N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Asparaginsäure und Formaldehyd-Lösung (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **97**, 367; *C.* **1925** II, 224). — Scheinbare Dissoziationskonstanten k_{S_1}: $>10^{-3}$; k_{S_2}: $1{,}3 \times 10^{-7}$ (titrimetrisch bestimmt).

Methylen-l-asparagin $C_5H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(N:CH_2)\cdot CO_2H$ (H 480; E I 533). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in 1n-Natronlauge bei ca. 15° 6-Oxy-pyrimidin-carbonsäure-(4) (CHERBULIEZ, STAVRITCH, *Helv.* **5**, 280); bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung unterhalb —4° entsteht 5-Brom-6-oxy-pyrimidin-carbonsäure-(4) (CH., ST., *Helv.* **5**, 270).

[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-l-asparaginsäure $C_6H_6O_4NCl_3 = CCl_3\cdot CH:N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Brucinsalz entsteht beim Aufbewahren von 1 Mol Asparaginsäure und 2 Mol Brucin mit 1 Mol Chloralhydrat in verd. Alkohol bei 0° (BERGMANN, ENSSLIN, ZERVAS, *B.* **58**, 1042). — Brucinsalz $C_6H_6O_4NCl_3 + 2\,C_{23}H_{26}O_4N_2$. Nadeln.

Äthyliden-l-asparagin $C_6H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(N:CH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Umsetzung von Asparagin-Natrium mit Acetaldehyd in Wasser unterhalb —8° (CHERBULIEZ, STAVRITCH, *Helv.* **5**, 274). — Nadeln mit 1 H_2O. Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft unter Braunfärbung; schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 230—231°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in die Komponenten. Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 6-Oxy-2-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4); bei der Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung entsteht 5-Brom-6-oxy-2-methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4).

Formyl-l-asparaginsäure-diäthylester $C_9H_{15}O_5N = OHC\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von l-Asparaginsäure-diäthylester mit Ameisensäure (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2407). — Flüssigkeit. Kp_1: 145—146°. D^{20}: 1,163; D^{100}: 1,090. $[\alpha]_{578}^{20}$: —0,14°; $[\alpha]_{578}^{100}$: —5,95°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und 100°: F., N.

Formyl-l-asparagin $C_5H_8O_4N_2 = OHC\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Asparagin mit Ameisensäure auf dem Wasserbad (CHERBULIEZ, CHAMBERS, *Helv.* **8**, 402). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol + Äther). F: 168—169° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin; löst sich in der Wärme in 3 Tln. Wasser und 5 Tln. Alkohol. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von Ammoniumformiat.

Acetyl-l-asparaginsäure-dimethylester $C_8H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Diäthylester (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2407). — Krystalle (aus Essigester). F: 63°. $Kp_{1,5}$: 154—155°. D^{20}: 1,221; D^{100}: 1,135. $[\alpha]^{20}_{578}$: —15,13°; $[\alpha]^{100}_{578}$: —12,33°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und 100°: F., N.

Acetyl-l-asparaginsäure-diäthylester $C_{10}H_{17}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus gleichen Teilen l-Asparaginsäure-diäthylester, Acetanhydrid und Pyridin anfangs unter Kühlung, später bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2407) oder beim Erwärmen von l-Asparaginsäure-diäthylester-hydrochlorid mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 321, 323). — Krystalle (aus Benzol). F: 31° (F., N.). Kp_{20}: 183° (F., N.); Kp_{15}: 180°; Kp_{1-2}: 124° (CH., PL.). D^{19}: 1,141; D^{100}: 1,058; $[\alpha]^{19}_{578}$: —9,08°; $[\alpha]^{100}_{578}$: —7,77° (F., N.). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 19° und 100°: F., N. Löslich in Wasser (F., N.).

Acetyl-l-asparagin $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf eine Lösung von l-Asparagin in Natronlauge unter Kühlung (KARRER, SCHLOSSER, *Helv.* **6**, 415). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Die 1,5%ige wäßrige Lösung ist inaktiv. — Liefert bei der Vakuumdestillation Acetaminobernsteinsäure-imid und wenig Acetamid (CHERBULIEZ, CHAMBERS, *Helv.* **8**, 401). Gibt beim Behandeln mit Brom in Barytwasser erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 90° linksdrehende 2-Oxo-imidazolidin-carbonsäure-(4) (K., SCH., *Helv.* **6**, 415).

Chloracetyl-l-asparagin $C_6H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 480). — Kaliumsalz. $[\alpha]^{20}_D$: +4,7° (Wasser; p = 3,4) (BERLINGOZZI, *G.* **57**, 819).

Acetyl-l-asparaginsäure-α-methylester-β-amid, Acetyl-l-asparagin-methylester $C_7H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Zugabe von äther. Diazomethan-Lösung zu Acetyl-l-asparagin in verd. Alkohol (KARRER, SCHLOSSER, *Helv.* **6**, 417). — Wurde nicht rein erhalten. Sirup. $[\alpha]^{19}_D$: —41,1° (Wasser; c = 2).

Acetyl-l-asparaginsäure-diamid $C_6H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Acetyl-l-asparaginsäure-α-methylester-β-amid mit konz. Ammoniak bei Zimmertemperatur (KARRER, SCHLOSSER, *Helv.* **6**, 417). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 230°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Zeigt in 2%iger wäßriger Lösung keine Drehung (K., SCH., *Helv.* **6**, 413).

[α-Brom-propionyl]-l-asparagin $C_7H_{11}O_4N_2Br = CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Asparagin und α-Brom-propionylbromid in 1n-Natronlauge bei 18° (BERGMANN, KANN, MIEKELEY, *A.* **449**, 139). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 158—159° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser. $[\alpha]^{19}_D$: —6,6° (Wasser; p = 6). — Liefert beim Schütteln mit überschüssigem Acetylchlorid und Behandeln des entstandenen Produkts mit wäßr. Aceton α-Propionylimino-bernsteinsäure-α'-amid (S. 480).

[d-α-Brom-isovaleryl]-l-asparagin $C_9H_{15}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben [l-α-Brom-isovaleryl]-l-asparagin beim Behandeln von l-Asparagin mit dl-α-Brom-isovalerylbromid in alkal. Lösung bei ca. 10°; man trennt von dem schwerer löslichen Diastereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser oder durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure (BERLINGOZZI, FURIA, *G.* **56**, 85). — Nadeln (aus Wasser). F: 151° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther; löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. — Natriumsalz. $[\alpha]^{20}_D$: +8,6° (Wasser; p = 2).

[l-α-Brom-isovaleryl]-l-asparagin $C\,H_{15}O_4N_2Br = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Wasser). F: ca. 172° (Zers.) (BERLINGOZZI, FURIA, *G.* **56**, 85). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther; löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. — Natriumsalz. $[\alpha]^{20}_D$: —18,5° (Wasser; p = 2,6).

[α-Brom-isocaproyl]-l-asparaginsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5NBr = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 481). Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 37° 3.6-Dioxo-5-isobutyl-piperazin-essigsäure-(2)-amid (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **152**, 280).

Önanthoyl-l-asparaginsäure-diäthylester $C_{15}H_{27}O_5N = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus gleichen Mengen l-Asparaginsäure-diäthylester, Önanthoylchlorid und Pyridin unter Kühlung (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2407). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 29°. D^{20}: 1,041; D^{100}: 0,981. $[\alpha]^{20}_{578}$: —15,27°; $[\alpha]^{100}_{578}$: —6,47°. Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 20° und 100°: F., N.

Glycyl-l-asparaginsäure $C_6H_{10}O_5N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 534). Wird durch Erepsin, nicht aber durch Trypsin oder Pepsin gespalten (NAKASHIMA, *J. Biochem. Tokyo* **7**, 400; *C.* **1927** II, 2201). Einfluß des p_H auf die Hydrolyse durch Erepsin: N.

Glycyl-l-asparagin $C_6H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 482). Wird durch Erepsin, nicht aber durch Trypsin oder Pepsin gespalten (NAKASHIMA, *J. Biochem. Tokyo* **7**, 402; *C.* **1927** II, 2201). Einfluß des p_H auf die Hydrolyse durch Erepsin: NORTHROP, SIMMS, *J. gen. Physiol.* **12**, 319; *C.* **1929** II, 984; NA.

[dl-Alanyl]-l-asparaginsäure $C_7H_{12}O_5N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Verseifung des Dimethylesters mit 1n-Natronlauge (HAVESTADT, FRICKE, *B.* **57**, 2050). — Sehr hygroskopisches amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 155—160° und färbt sich bei ca. 220° braun. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: H., F.

Dimethylester $C_9H_{16}O_5N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei allmählicher Zugabe von Alanylchlorid-hydrochlorid zu einer Lösung von l-Asparaginsäure-dimethylester in trocknem Chloroform unter Kühlung (HAVESTADT, FRICKE, *B.* **57**, 2050). — Amorphes Pulver. F: 187—188°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, unlöslich in allen anderen Lösungsmitteln.

[d-Leucyl]-l-asparagin $C_{10}H_{19}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 482). Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 20° k_s: $5,9 \times 10^{-9}$; k_b: $5,7 \times 10^{-12}$ (durch potentiometrische Titration bestimmt) (TILLMANS, HIRSCH, STRACHE, *Bio. Z.* **199**, 404, 411).

Asparagyl-l-asparaginsäure $C_8H_{12}O_7N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei tagelanger Einw. von Spinatblätterbrei auf l-Asparagin in Wasser bei 25° in Gegenwart von Toluol (RAVENNA, *G.* **50** I, 252; *R. A. L.* [5] **29** I, 56). — Nicht rein erhalten. Amorphes Pulver. F: ca. 100° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Äthansulfonyl-l-asparaginsäure-diäthylester $C_{10}H_{19}O_6NS = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch allmähliche Einw. von Äthansulfochlorid auf ein auf —10° abgekühltes Gemisch von l-Asparaginsäure-diäthylester und Pyridin und folgendes Aufbewahren bei 20° (FREUDENBERG, NOË, *B.* **58**, 2407). — Krystalle (aus Ligroin). F: 50°. D^{20}: 1,229; D^{100}: 1,149. $[\alpha]_{578}^{20}$: —10,2°; $[\alpha]_{578}^{100}$: —11,1° (unverdünnt); $[\alpha]_{578}^{17}$: —21,0° (Pyridin; p = 8), 22,4° (Pyridin; p = 44), 20,4° (Pyridin; p = 74); $[\alpha]_{578}^{18}$: —17,4° (Ameisensäure; p = 28), —17,2° (Ameisensäure; p = 48), —14,1° (Ameisensäure; p = 77). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und von Lösungen in Pyridin und in Ameisensäure bei 17°, 18° und 100°: F., N. [HILLGER]

c) ***Inakt. Asparaginsäure, dl-Asparaginsäure*** $C_4H_7O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 483; E I 534). *B.* Neben Iminodiessigsäure durch Umsetzung von Aminomalonsäurediäthylester mit Chloressigester in Natriumäthylat-Lösung und Verseifung des Reaktionsgemisches mit kalter 3%iger Kalilauge (KEIMATSU, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 111; *C.* **1929** II, 2553). Man hydriert in 25%igem alkoholischem Ammoniak gelöste Oxalessigsäure in Gegenwart von Palladiumschwarz bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 308). Bei der Reduktion von Diazobernsteinsäurediäthylester mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **55**, 800). Bei der Einw. von rauchender Salzsäure auf 3.6-Dioxo-5-benzyliden-piperazin-essigsäure-(2)-methylester bei —100° im Rohr (BERGMANN, ENSSLIN, *H.* **174**, 86). — Zersetzt sich gegen 270° (B., KANN, MIEKELEY, *A.* **449**, 143—144), oberhalb 300° (KEI., KATO). — Penicillium glaucum und Hühnercholera-Bacillen greifen die l-Komponente bevorzugt an (CONDELLI, *G.* **51** II, 316, 318). — Hydrochlorid. F: 185—186° (Zers.) (KEI., KATO).

dl-Asparaginsäure-diäthylester $C_8H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 484; E I 535). Kp_{12}: 130—131° (KEIMATSU, KATO, *J. pharm. Soc. Japan* **49**, 113, 735; *C.* **1929** II, 2553). — Hydrochlorid. F: 85—86°.

[dl-Asparaginsäure]-β-amid, dl-β-Asparagin, dl-Asparagin $C_4H_8O_3N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (H 484). *V.* Im Saft von Sorghum vulgare (WILLAMAN, Mitarb., *J. agric. Res.* **18**, 21; *C.* **1921** I, 92). — In einer wäßr. Lösung von dl-Asparagin zerstört Penicillium glaucum vorzugsweise die d-Form (CONDELLI, *G.* **51** II, 315).

dl-Asparagylglycin $C_6H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 485). Wird durch Erepsin, aber nicht durch Trypsin oder Pepsin gespalten (NAKASHIMA, *J. Biochem. Tokyo* **7**, 400; *C.* **1927** II, 2201). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Darm-Erepsin bei 32°: LEVENE, SIMMS, PFALTZ, *J. biol. Chem.* **70**, 260.

Propionyl-dl-asparaginsäure-dimethylester $C_9H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von Propionylimino-bernsteinsäure-dimethylester (S. 479) bei Gegenwart von Palladiumschwarz in Methanol (BERGMANN, KANN, MIEKELEY, *A.* **449**, 142). Aus Propionyliminobernsteinsäure durch Hydrieren und folgende Einw. von Diazomethan (B., K., M.). Beim Behandeln von Propionyliminobernsteinsäure-anhydrid

(Syst. Nr. 2490) mit Wasser, katalytische Hydrierung in Methanol und folgende Einw. von Diazomethan (B., K., M.). — Nadeln. F: 46—48°. $Kp_{1,5}$: 150°. n_D^{18}: 1,4592. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Äther, schwer in Petroläther. — Beim Kochen mit 5 n-Salzsäure entstehen dl-Asparaginsäure und Propionsäure.

Glycyl-dl-asparaginsäure $C_6H_{10}O_5N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Wird durch Erepsin, aber nicht durch Trypsin oder Pepsin gespalten (NAKASHIMA, *J. Biochem. Tokyo* 7, 400; *C.* **1927** II, 2201). Einfluß des p_H auf die Hydrolyse durch Erepsin: NORTHROP, SIMMS, *J. gen. Physiol.* **12**, 319; *C.* **1929** II, 984; NA.

„α-Asparagylasparaginsäure" $C_8H_{12}O_7N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 535).

E I 535, Z. 13 v. u. streiche „den Dimethylester der".

1.2-Diamino-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α.α'-Diamino-bernsteinsäure $C_4H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) Linksdrehende Diaminobernsteinsäure. *B.* Neben meso-Diaminobernsteinsäure bei längerem Kochen von linksdrehender α.α'-Bis-benzamino-bernsteinsäure mit 15%iger Salzsäure (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* **59**, 487). — Nadeln. $[\alpha]_D^{20}$: —18,9° (10%ige Salzsäure; c = 0,5), —10,1° (0,3n-Kalilauge; c = 2). — Liefert beim Behandeln mit Nitrosylbromid rechtsdrehende Dibrombernsteinsäure.

b) Racem. Diaminobernsteinsäure, dl-Diaminobernsteinsäure (H 487). *B.* Neben der meso-Form bei der Reduktion von Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäureanhydrid (Syst. Nr. 2503) mit überschüssigem Natriumamalgam in alkal. Lösung (CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* **1927**, 2137). Zur Bildung nach FARCHY, TAFEL (*B.* **26**, 1987) vgl. a. KUHN, ZUMSTEIN, *B.* **58**, 1430. — Prismen mit $1 H_2O$ (aus salzsaurem Wasser). Das unter vermindertem Druck bei 130° abgegebene Krystallwasser wird beim Aufbewahren an der Luft ziemlich rasch wieder aufgenommen (K., Z., *B.* **58**, 1430). Schmilzt wasserhaltig bei 164° (unkorr.) (K., Z., *B.* **58**, 1430). In 100 cm^3 Leitfähigkeitswasser von 25° lösen sich 62 mg (K., Z., *B.* **58**, 1431). — Lagert sich beim Kochen mit 15%iger Salzsäure teilweise in meso-Diaminobernsteinsäure um (K., Z., *B.* **59**, 483). Liefert bei Einw. von Nitrosylchlorid dl-Dichlorbernsteinsäure, bei Einw. von Nitrosylbromid dl-Dibrombernsteinsäure (K., Z., *B*, **59**. 485, 486). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure erhält man Traubensäure (K., Z., *B.* **59**, 487). Reagiert mit Phenylisocyanat in alkal. Lösung unter Bildung von dl-α.α'-Bis-[ω-phenyl-ureido]-bernsteinsäure (K., Z., *B.* **59**, 484). — Gibt im wesentlichen dieselben Farb- und Fällungsreaktionen wie die meso-Säure (s. u.) (K., Z.). — $C_4H_8O_4N_2 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 200° (unkorr.) unter Braunfärbung (K., Z., *B.* **58**, 1431). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_4H_8O_4N_2 + 2HCl$. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 180° (K., Z., *B.* **59**, 482). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_4H_8O_4N_2 + HBr$. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 205° unter Braunfärbung (K., Z., *B.* **59**, 483). Leicht löslich in Wasser. — $C_4H_8O_4N_2 + 2HBr$. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 180° (K., Z., *B.* **59**, 483).

c) meso-Diaminobernsteinsäure (H 486). *B.* Neben der racem. Form bei der Reduktion von Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäureanhydrid (Syst. Nr. 2503) mit überschüssigem Natriumamalgam in alkal. Lösung (CHATTAWAY, HUMPHREY, *Soc.* **1927**, 2137). Neben linksdrehender Diaminobernsteinsäure bei längerem Kochen von linksdrehender oder dl-α.α'-Bis-benzamino-bernsteinsäure mit 15%iger Salzsäure (KUHN, ZUMSTEIN, *B.* **59**, 484, 487). Aus der dl-Form durch Umlagerung beim Kochen mit 15%iger Salzsäure (K., Z., *B.* **59**, 483). Man reinigt die Rohsäure durch mehrmalige fraktionierte Umfällung mit 1n-Natronlauge und Essigsäure (K., Z., *B.* **58**, 1430). — F: 212—213° (Zers.) (K., Z., *B.* **58**, 1430). In 100 cm^3 Leitfähigkeitswasser von 25° lösen sich 3,1 mg (K., Z., *B.* **58**, 1431). — Lagert sich bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure zu einem geringen Teil in dl-Diaminobernsteinsäure um (K., Z., *B.* **59**, 483). Liefert bei Einw. von Nitrosylchlorid meso-Dichlorbernsteinsäure, bei Einw. von Nitrosylbromid meso-Dibrombernsteinsäure (K., Z., *B.* **59**, 485, 486). Gibt in salzsaurer Lösung bei allmählicher Zugabe von 2 Mol Silbernitrit bei 0° oder von Natriumnitrit-Lösung bei —2° unter Turbinieren meso-Dichlorbernsteinsäure; in bromwasserstoffsaurer Lösung entsteht unter gleichen Bedingungen meso-Dibrombernsteinsäure (K., Z., *B.* **59**, 486). Liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur und nachfolgendem Kochen mit 25%iger Salzsäure die Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_4$ (Formel I oder II; Syst. Nr. 4171) (K., Z., *B.* **59**, 484). — Gibt mit Kupfer-

```
I.  C6H5·N·CO             CO·N·C6H5
          |    >CH·CH<       |
       OC·NH              NH·CO

II.        NH      CO
       OC/   \CH/    \N·C6H5
        |      |       |
  C6H5·N\    /CH\     /CO
          CO      NH
```

sulfat nach Zusatz von Alkalilauge eine tiefblaue Färbung (K., Z., *B.* **58**, 1431). Mit Quecksilber(II)-nitrat und Alkali fällt gelbes Quecksilberoxyd aus, das beim Kochen unter Schwarz-

färbung reduziert wird; diese Reaktion verläuft bei der meso-Säure rascher als bei der racemischen (K., Z.). Gibt mit Millons Reagens in alkal. Lösung einen weißen, auch in der Hitze sehr schwer löslichen Niederschlag (K., Z.). Zeigt die Ninhydrin-Reaktion (K., Z.). — $C_4H_8O_4N_2 + 2HCl$. Zersetzt sich bei 186—187° (unkorr.) unter Braunfärbung (K., Z., *B.* **58**, 1431). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_4H_8O_4N_2 + 2HBr$. Prismen. F: ca. 204° (Zers.) (K., Z., *B.* **59**, 483). — $C_4H_8O_4N_2 + H_2SO_4$. Täfelchen. Zersetzt sich bei ca. 203° (unkorr.) unter Braunfärbung (K., Z., *B.* **59**, 483). [AMMERLAHN]

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_5H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate der Propan-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_5H_8O_4 = HO_2C\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$.

1-Amino-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Amino-glutarsäure, Glutaminsäure $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-glutarsäure, l(+)-Glutaminsäure*** $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 488; E I 537; dort als d-Glutaminsäure bezeichnet). Zur Konfiguration vgl. KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 304; LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **63** [1930], 449. — Für die von Glutaminsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $HO_2C\cdot\overset{\alpha}{C}H(NH_2)\cdot\overset{\beta}{C}H_2\cdot\overset{\gamma}{C}H_2\cdot CO_2H$.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. In der Kuhmilch (PICHON-VENDEUIL, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 197; *C.* **1922** I, 55). Im Chymus des Rinds (ABDERHALDEN, *H.* **114**, 293, 299). — *B.* Bei der Vergärung von Casein durch Bacillus mesentericus vulgatus (GRIMMER, WIEMANN, *Forschg. Milchwirtsch. Molkereiw.* **1**, 18; *C.* **1921** I, 775). Über die Bildung von Glutaminsäure bei der Hydrolyse von Eiweißstoffen vgl. die Zusammenstellung von H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 486. Glutaminsäure-Gehalt in den Proteinen der Hefe: THOMAS, CHABAS, *C. r.* **170**, 1624; im Muskel der Garnele (Peneus setiferus): JONES, MOELLER, GERSDORFF, *J. biol. Chem.* **65**, 63; in verschiedenen anderen Eiweißarten: JONES, MOELLER, *J. biol. Chem.* **79**, 432. — Durch Hydrolyse von Glutathion oder oxydiertem Glutathion mit verd. Mineralsäuren (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 291, 293). Durch Umsetzung von Bernsteinaldehydsäure-äthylester in Äther mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser und Verseifen des in der wäßr. Schicht enthaltenen Glutaminsäure-äthylester-nitrils mit konz. Salzsäure (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 65; *C.* **1927** I, 1463). Beim Erhitzen von linksdrehender Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (Syst. Nr 3366) mit 15%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (SU., *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 93; *C.* **1927** I, 1464). Aus inaktiver Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 3366) bei Einw. von Fäulnisbakterien, neben Bernsteinsäure (MURACHI, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **7**, 448; *C.* **1926** II, 610).

Zur Darstellung aus Kleber vgl. noch RAVENNA, NUCCORINI, *G.* **58**, 858; ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **21**, 1172. Gewinnung aus Runkelrüben-Melasse durch Elektrolyse: TAKAYAMA, D. R. P. 460935; *Frdl.* **15**, 1816; aus Rückständen der Zuckerrübenfabrikation: Larrowe Construction Comp., D. R. P. 530370; *Frdl.* **16**, 2991; PARISI, CORAZZA, *Ann. Chim. applic.* **16**, 230; *C.* **1926** II, 1344; s. a. H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 489. Gewinnung des Natriumsalzes aus Tang in Japan: DYSON, *Chem. Age London* **15**, 393; *C.* **1926** II, 3071. Über die Abscheidung von Glutaminsäure aus durch konz. Salzsäure hydrolysiertem Torf als Calciumsalz vgl. MILLER, ROBINSON, *Soil Sci.* **11**, 461; *C.* **1922** IV, 601.

Die freie Säure erhält man aus dem Hydrochlorid durch Behandeln mit Anilin in 95%igem Alkohol auf dem Wasserbad (HUGOUNENQ, FLORENCE, *Bl.* [4] **27**, 750) oder besser in Wasser unter nachträglichem Zusatz von 95%igem Alkohol (ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **21**, 1172). Trennung von Tyrosin, Prolin oder anderen Aminosäuren durch Kataphorese bei p_H 5,5: FOSTER, SCHMIDT, *Am. Soc.* **48**, 1710. Zur Isolierung von Glutaminsäure aus den Hydrolysenprodukten der Proteine wird mit Kohlendioxyd und Bariumhydroxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung behandelt und das ausfallende Carbamat durch Einleiten von Wasserdampf zersetzt (KINGSTON, SCHRYVER, *Biochem. J.* **18**, 1071, 1075, 1076; vgl. dazu BUSTON, SCHRYVER, *Biochem. J.* **15**, 636). BLANCHETIÈRE (*Bl.* [4] **41**, 105) benutzt zur Ausfällung des Carbamats Aceton an Stelle von Alkohol. — Über den Gehalt an Oxyglutaminsäure in Handelspräparaten der Glutaminsäure vgl. ENGELAND, *H.* **120**, 136 Anm.

Physikalische Eigenschaften.

Optische Eigenschaften der Krystalle: KEENAN, *J. biol. Chem.* **62**, 165, 172. Ist piezoelektrisch (ELINGS, TERPSTRA, *Z. Kr.* **67**, 282). F: 206—208° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 93; *C.* **1927** I, 1464). Der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens

und von der Temperatur des Trocknens abhängig (ŠKOLA, *Z. Zuckerind. Čsl.* **44**, 348; *C.* **1920** III, 619). Sublimiert unzersetzt bei 200° im Vakuum (WERNER, *Mikroch.* **1**, 36; *C.* **1924** I, 1981). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: MARCHLEWSKI, NOWOTNOWNA, *Bl.* [4] **39**, 162; *C.* **1926** I, 588; CASTILLE, RUPPOL, *Bl. Soc. Chim. biol.* **10**, 646; *C.* **1928** II, 622; ABDERHALDEN, HAAS, *H.* **155**, 195, Tafel I; vgl. A., ROSSNER, *H.* **176**, 254; **178**, 156.

5 cm^3 gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 21° 0,0329 g Glutaminsäure (PFEIFFER, ANGERN, *H.* **133**, 186). Adsorption aus wäßr. Lösung durch wasserhaltige Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und Fullererde: GRETTIE, WILLIAMS, *Am. Soc.* **50**, 671. — Lichtbrechung wäßr. Lösungen: HIRSCH, *Fermentf.* **6**, 53; *C.* **1922** III, 557. Rotationsdispersion wäßr. Lösungen von verschiedenem p_H: OKINAKA, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 42, 51; *C.* **1928** I, 2399. NEWCOMER (*Am. Soc.* **42**, 1999, 2003) führt die Fluorescenz bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen auf Verunreinigungen der Glutaminsäure zurück. Nach WELS (*Pflügers Arch. Physiol.* **219**, 746, 748; *C.* **1928** II, 1304) steigert Vorbestrahlung mit ultraviolettem Licht die Fluorescenz der Glutaminsäure in wäßr. Lösung. $[\alpha]_D$: +11,3° (Wasser; c = 2) (ŠKOLA, *Z. Zuckerind. Čsl.* **44**, 351), +12,0° (Wasser; c = 1,4) (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 93; *C.* **1927** I, 1464). $[\alpha]_D^{20}$: +30,4° (salzsaure Lösung) (BERGMANN, ENSSLIN, ZERVAS, *B.* **58**, 1042). Weitere Angaben über das Drehungsvermögen s. bei den Salzen der Glutaminsäure, S. 905.

Leitfähigkeitstitration von Glutaminsäure mit Natronlauge: WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 289. Dissoziationskonstanten s. Tabelle 1 und 2. Elektromotorische Kraft

Tabelle 1.
Scheinbare Dissoziationskonstanten von Glutaminsäure in wäßriger Lösung.

Temperatur	k_{s1}	k_{s2}	k_b	Methode
18°	$8,1 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-10}$	$7,7 \times 10^{-12}$	potentiometrisch [1])
25°	$6,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-10}$	—	potentiometrisch [2])
25°	$6,2 \times 10^{-5}$	—	$1,3 \times 10^{-12}$	potentiometrisch [3])
25°	$5,62 \times 10^{-5}$	$2,19 \times 10^{-10}$	$1,55 \times 10^{-12}$	potentiometrisch [4])

[1]) HIRSCH, *Bio. Z.* **147**, 466, 467. — [2]) HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 470; *C.* **1924** I, 435. — [3]) HARRIS, *Soc.* **123**, 3299. — [4]) KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **81**, 245, 247.

Tabelle 2. Wahre Dissoziationskonstanten von Glutaminsäure in wäßriger Lösung bei 25°.

$K_{S_1} = k_W/k_b$	$K_{S_2} = k_{s1}$	$k_W/K_B = k_{s2}$	Methode
$10^{-2,19}$	$10^{-4,25}$	$10^{-9,66}$	berechnet nach älteren Werten [1])
$10^{-2,11}$	$10^{-4,21}$	$10^{-9,79}$	

[1]) HARRIS, *J. biol. Chem.* **84**, 180; vgl. SIMMS, *J. gen. Physiol.* **11** [1927/28], 631.

von Ketten mit Lösungen der sauren und neutralen Natrium- und Bariumsalze bei 25°: KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **76**, 125, 132. Potentiometrische Titration einer wäßr. Lösung mit Natronlauge: TAGUE, *Am. Soc.* **42**, 182; auch in Gegenwart von Formaldehyd: HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **104**, 426; *C.* **1929** II, 860. Potentiometrische Titration des Hydrochlorids mit Natronlauge auch im Gemisch mit Glycin und Valin: HARRIS, *Soc.* **123**, 3299. Über potentiometrische Titrationskurven vgl. ferner HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 449; *C.* **1924** I, 435.

Zur hydrolytischen Wirkung auf Ester vgl. BOSMAN, *Trans. roy. Soc. S. Africa* **13**, 245; *C.* **1927** I, 1819.

Chemisches Verhalten.

Glutaminsäure liefert beim Erhitzen auf ca. 130—140° in Gegenwart von Glycerin im Wasserstoffstrom 3.6-Dioxo-piperazin-di-[β-propionsäure]-(2.5) (Syst. Nr. 3699) neben anderen Produkten, erhitzt man über 150°, so entsteht das Dilactam der 3.6-Dioxo-piperazin-di-[β-propionsäure]-(2.5) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3630) (BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **31**, 1049; vgl. a. B., *Bl.* [4] **35**, 1317). Beim Erhitzen mit Diphenylamin auf 205—210° erhält man neben wenig linksdrehender Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) dl-Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (GRAY, *Soc.* **1928**, 1264; vgl. ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **153**, 90; **157**, 147).

```
H2C—HC——N——CO
 |    |     |     |
H2C  OC    CO   CH2
 |    |     |     |
OC——N——CH—CH2
```

Oxydation durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Chlorogensäure (E I **10**, 271): OPARIN, *Izv. ross. Akad.* [6] **16**, 542; *C.* **1925** II, 728. Oxydation mit Chromschwefelsäure: LIEBEN,

MOLNAR, *M.* **53**/**54**, 5. Einw. von Hypochlorit auf Glutaminsäure: WRIGHT, *Biochem. J.* **20**, 530. Gibt bei der Einw. von Methylglyoxal in siedendem Wasser Propionaldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 207).

E I 537, Z. 9 v. o. streiche „64, 457;"

Z. 3—2 v. u. statt „eine rechtsdrehende Pyrrolidoncarbonsäure auf (AB., K., *H.* **64**, *457;* **68**, *496)" lies „eine rechtsdrehende, bei 180—181° schmelzende Verbindung $C_5H_7O_3N$ auf* (AB., K., *H.* **64**, *457;* **68**, *496;* AB., *Priv.-Mitt.*)"

Gleichgewichtseinstellung zwischen Glutaminsäure und linksdrehender Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) beim Behandeln von Glutaminsäure mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen: ŠKOLA, *Z. Zuckerind. Čsl.* **44**, 359; *C.* **1921** III, 213; OKINAKA, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 34; beim Behandeln mit Schwefelsäure und Salzsäure verschiedener Konzentration: ŠK., *Z. Zuckerind. Čsl.* **44**, 366, 371; *C.* **1920** III, 619. Beim Erwärmen von reiner Glutaminsäure mit Natronlauge wird kein Ammoniak abgespalten (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **136**, 223). Das Hydrochlorid liefert mit Oxyden von Quecksilber, Kobalt und Nickel chlorfreie Niederschläge (HUGOUNENQ, FLORENCE, *Bl.* [4] **27**, 750).

Veresterung von Glutaminsäure mit Diazomethan: HERZIG, LANDSTEINER, *Bio. Z.* **105**, 113; mit alkoh. Salzsäure: SHONLE, MITCHELL, *Am. Soc.* **42**, 1274. Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge unterhalb 50° N.N-Dimethyl-l(+)-glutaminsäure-hydroxymethylat (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **83**, 774), in barytalkalischer Lösung das methylschwefelsaure Salz des N.N-Dimethyl-l(+)-glutaminsäure-hydroxymethylats (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **72**, 178, 180; *C.* **1921** I, 543). Zur Bindung von Kohlendioxyd an Glutaminsäure in alkal. Lösung vgl. noch MAJER, *Z. Zuckerind. Čsl.* **53**, 220; *C.* **1929** I, 2481. Bei der Einw. von Benzochinon-(1.2) auf Glutaminsäure bei p_H 6,4, auch nach vorheriger Behandlung der Glutaminsäure mit neutraler Formaldehyd-Lösung, nicht aber mit salpetriger Säure, entsteht ein roter Farbstoff (PLATT, WORMALL, *Biochem. J.* **21**, 27). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzochinon-(1.4) und 2-Methyl-benzochinon-(1.4): COOPER, HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320. Gleichgewicht von Glutaminsäure und Formaldehyd in Wasser: SVEHLA, *B.* **56**, 337. Beim Erwärmen mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man N-Methylen-glutaminsäure-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) und N-Methylen-bis-[pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)], neben anderen Produkten (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, Nr. 543, S. 53; *C.* **1927** II, 932). Einw. von 4-Nitro-benzaldehyd und Brucin: BERGMANN, ENSSLIN, ZERVAS, *B.* **58**, 1042. Mit Salicylaldehyd und Barytwasser erhält man N-Salicyliden-l-glutaminsäure (B., E., Z.). Glutaminsäure geht beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Pyridin größtenteils in Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) über, in geringem Maß auch in (nicht isolierte) γ-Acetamino-δ-oxo-n-capronsäure, die bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Salzsäure und Ammoniak 2.5-Dimethyl-pyrazin-di-[β-propionsäure]-(3.6) liefert (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 750). Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 150° oder höher das Anilid der linksdrehenden Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), bei sehr langem Erhitzen in geringer Menge auch das Anilid der inaktiven Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (GRAY, *Soc.* **1928**, 1264, 1265). Zur Bildung von Huminsubstanzen („Melanoidinen") durch Einw. auf Zucker vgl. noch GRÜNHUT, WEBER, *Bio. Z.* **121**, 111. Einw. auf Fructose: RIPP, *Z. Verein dtsch. Zuckerind.* **1926**, 642; *C.* **1926** II, 2698. Einfluß des Mononatriumsalzes auf die Drehung von Kohlenhydraten in wäßr. Lösung: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **174**, 471; **182**, 277.

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Zur Überführung in Bernsteinsäure durch Mikroorganismen vgl. noch MIYAJI, *H.* **184**, 157; NAKAMOTO, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **5**, 287; *C.* **1925** I, 977. Über die Bildung eines roten Farbstoffs bei Einw. von Brenzcatechin + Kartoffeloxydase bei p_H 6,4 vgl. PLATT, WORMALL, *Biochem. J.* **21**, 27. Wird durch Bac. alkaligenes, Bac. subtilis, Bac. phlei, Bact. megatherium, Bac. pyocyaneus, Bac. prodigiosus, Bac. proteus und Bac. fluorescens sowie durch Bac. sporogenes, Bac. histolyticus und Bac. tertius vollständig desaminiert; die bakterielle Desaminierung unterbleibt bei Zusatz von Propylalkohol, Natriumnitrit oder Toluol (COOK, WOOLF, *Biochem. J.* **22**, 480). Über das anaerobe und aerobe Wachstum von Bac. coli, Bac. proteus sowie Bac. prodigiosus auf Glutaminsäure-Nährböden vgl. a. QUASTEL, STEPHENSON, *Biochem. J.* **19**, 661. Reduktion von Methylenblau durch Glutaminsäure in Gegenwart eines Fermente aus Gurkensamen: THUNBERG, *Bio. Z.* **206**, 111; in Gegenwart von Bac. coli unter verschiedenen Bedingungen: QUASTEL, WHETHAM, *Biochem. J.* **19**, 646; QU., WOOLDRIDGE, *Biochem. J.* **21**, 151—162, 1234—1244; **22**, 695, 697; in Gegenwart ruhender Bac. prodigiosus, Bac. proteus oder Bac. faecalis alkaligenes: QU., WOO., *Biochem. J.* **19**, 653; in Gegenwart von Froschmuskelextrakt: THUNBERG, *Skand. Arch. Physiol.* **40**, 58; *C.* **1920** III, 391; in Gegenwart von gewaschenem Muskel- oder Sarkomgewebe: FLEISCH, *Biochem. J.* **18**, 301. Glutaminsäure hemmt in geringem Maß die Reduktion von Methylenblau durch Bernsteinsäure und Milchsäure bei p_H 7,4 in Gegenwart von mit Toluol behandelten Colibakterien bei 45° (QU., WOO., *Biochem. J.* **22**, 692). Ausführliche Angaben über die

Verwertung von Glutaminsäure durch Bakterien s. bei H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 492.

Begünstigt die Keimung der Sporen von Phycomyces nitens in Gegenwart geringer Mengen Pepton (TITS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **12**, 550; *C.* **1927** I, 1326). — Verwertung im Organismus von Ratten und Mäusen: ABDERHALDEN, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 213; *C.* **1922** III, 1234; von Kaninchen und Hunden: SETH, LUCK, *Biochem. J.* **19**, 367. Geschwindigkeit der Resorption des Natriumsalzes nach Eingabe in den Magen weißer Ratten: WILSON, LEWIS, *J. biol. Chem.* **84**, 521. Einfluß des Hydrochlorids auf die Pankreassekretion bei Hunden: ARAI, *Bio. Z.* **121**, 177, 179. Zusammenfassende Angaben über das physiologische Verhalten von Glutaminsäure s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1281; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 492.

Analytisches.

Glutaminsäure gibt in siedender sodaalkalischer Lösung beim Eintragen von 4-Nitrobenzoylchlorid vorübergehend eine dunkelweinrote bis blauviolette Färbung; bei raschem Abkühlen bleibt die Farbe etwas länger bestehen; Zusatz von $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ oder Natriumsulfid verhindert die (nicht spezifische) Reaktion (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757). Nachweis durch Mikrosublimation im Vakuum bei 200° und nachfolgende Charakterisierung durch Krystallisation und Überführung in das Kupfersalz: WERNER, *Mikroch.* **1**, 39; *C.* **1924** I, 1982. Verhalten bei der Bestimmung nach VAN SLYKE: GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665. Titration von Glutaminsäure in 80%igem Alkohol mit Thymolphthalein als Indikator: HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 505, 506, 513; *C.* **1924** I, 1421; mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure und Aceton bei Gegenwart von Naphthylrot: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49. Verhalten bei der Titration mit Natronlauge und Salzsäure und Thymolblau bzw. Alizaringelb als Indikator für sich oder im Gemisch mit anderen Aminosäuren, insbesondere Arginin, und mit Dipeptiden: FELIX, MÜLLER, *H.* **171**, 4. Bestimmung durch Leitfähigkeitstitration s. S. 903, durch potentiometrische Titration s. S. 903. Zur Bestimmung von Glutaminsäure in den Hydrolysenprodukten der Proteine nach der Carbamatmethode vgl. KINGSTON, SCHRYVER, *Biochem. J.* **18**, 1073; s. a. S. 902. Nach JONES, MOELLER (*J. biol. Chem.* **79**, 431, 433, 434) wird bei hohem Glutaminsäuregehalt der Hydrolysenprodukte die Hauptmenge der Glutaminsäure als Hydrochlorid ausgefällt und der Rest durch Fraktionierung der Bariumsalze erhalten.

Salze der Glutaminsäure.

$C_5H_9O_4N + HCl$. F: 206° (unkorr.; Zers.) (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 293; vgl. JONES, JOHNS, *J. biol. Chem.* **48**, 348), 214° (ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **21**, 1172). Absorptionsspektrum in 50%igem Alkohol: WARD, *Biochem. J.* **17**, 900. $[\alpha]_D^{25}$: +24,4° (Wasser; c = 6) (CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1801). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 0,25 (+20,6°) und c = 10 (+28,6°): A., K. — $C_5H_9O_4N + HBr$. Tafeln. F: 214° (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1172). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 0,5 (+18,7°) und c = 10 (+23,1°): A., K. — $C_5H_9O_4N + HI$. Tafeln. F: 180—185° (Zers.) (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1172). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 0,5 (+11,6°) und c = 10 (+18,6°): A., K.

$LiC_5H_8O_4N$. Plättchen. $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 1,25 (—5,7°) und c = 10 (—3,0°): ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **21**, 1174. — $NaC_5H_8O_4N$. $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 1,25 (—4,8°) und c = 15 (—2,6°): A., K., *Biochem. J.* **21**, 1174. Drehungsänderung bei der Einw. von Methylglyoxal: NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 202. Zur Verwendung von Natriumglutaminat als Speisewürze in Japan und China unter den Präparatenamen „Ajinomoto", „Aji", „Chuyu", „Gluta", „Ve-tze-sin" vgl. HAN, *Ind. Eng. Chem.* **21**, 984; *C.* **1929** II, 2952.

$CuC_5H_7O_4N$ (im Vakuum bei 120—130°). Schwer löslich in Wasser (ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 110). Elektrisches Leitvermögen wäßr. Lösungen: AB., SCH. — $Cu(C_5H_8O_4N)_2$. Blauer voluminöser Niederschlag. Leicht löslich in Wasser (AB., SCH.). Elektrisches Leitvermögen wäßr. Lösungen: AB., SCH. — $5C_5H_9O_4N + 4CuO + 7^1/_2H_2O$. Dunkelblaue Prismen. Gibt das Krystallwasser bei 140° ab (HUGOUNENQ, FLORENCE, *Bl.* [4] **27**, 752). 1 l Wasser löst bei 24,5° 1,076 g (H., F.). — Verbindung von glutaminsaurem Magnesium mit Strontiumchlorid: BAYER & Co., D. R. P. 357754; *Frdl.* **14**, 363.

$Ca(C_5H_8O_4N)_2$. Plättchen. Krystallisiert nach ANSLOW, KING (*Biochem. J.* **21**, 1173) mit 1 H_2O. Leicht löslich in Wasser (A., K.). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 2,5 (—5,2°) und c = 30 (+0,81°): A., K. — $Ca(C_5H_8O_4N)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$ (bei 90—100°) (BAYER & Co., D. R. P. 357754; *Frdl.* **14**, 363). Plättchen oder Nadeln (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1174). Verliert das Krystallwasser bei 160° (A., K.). Leicht löslich in Wasser (A., K.; HUGOUNENQ, FLORENCE, *Bl.* [4] **27**, 752), unlöslich in Alkohol (H., F.). $[\alpha]_D$: —2,3° (Wasser; c = 5) (H., F.). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 1,3 (—3,6°) und c = 33,8 (+0,9°): A., K. Hat

einen süßen, zusammenziehenden Geschmack (H., F.). — $Ca(C_5H_8O_4N)_2 + CaBr_2 + 2H_2O$ (bei 90—100°) (BAYER & Co., D. R. P. 357754). Plättchen. Gibt das Krystallwasser bei 160° ab (ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **21**, 1175). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 1,9 (—3,0°) und c = 15 (—2,1°): A., K. — $Ca(C_5H_8O_4N)_2 + CaI_2 + 2,5H_2O$. Plättchen. Gibt das Krystallwasser bei 160° ab (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1175). — Verbindung von glutaminsaurem Calcium mit Strontiumchlorid: B. & Co., D. R. P. 357754.

$Sr(C_5H_8O_4N)_2 + 4H_2O$ (oder $4^1/_2H_2O$). Plättchen. Gibt das Krystallwasser bei 95° ab (ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **21**, 1174, 1176). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 2,5 (—3,9°) und c = 10 (—2,9°): A., K. — $Sr(C_5H_8O_4N)_2 + SrCl_2 + 12H_2O$. Tafeln. Das Krystallwasser wird bei 160° abgegeben (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1176). — $Sr(C_5H_8O_4N)_2 + SrBr_2 + 11H_2O$. Nadeln (A., K.). — $Sr(C_5H_8O_4N)_2 + SrI_2 + 7H_2O$. Plättchen (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1176).

$Ba(C_5H_8O_4N)_2 + 5^1/_4(?)H_2O$. Plättchen. Gibt das Krystallwasser bei 160° ab (ANSLOW, KING, *Biochem. J.* **21**, 1174). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 2,5 (—3,2°) und c = 10 (—2,4°): A., K. — $Ba(C_5H_8O_4N)_2 + BaCl_2 + 6H_2O$. Plättchen. Gibt das Krystallwasser bei 160° ab (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1175). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 2 (—2,5°) und c = 18 (—1,4°): A., K. — $Ba(C_5H_8O_4N)_2 + BaBr_2$. Plättchen. Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in das Tetrahydrat (s. u.) über (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1175). $[\alpha]_{546}$ in wäßr. Lösung zwischen c = 3 (—2,5°) und c = 20 (—1,4°): A., K. — $Ba(C_5H_8O_4N)_2 + BaBr_2 + 4H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 160° (A., K.). — $Ba(C_5H_8O_4N)_2 + BaI_2 + 6H_2O$. Krystalle. Das Krystallwasser wird bei 120° abgegeben (A., K., *Biochem. J.* **21**, 1176). — $CdC_5H_7O_4N$ (bei 130—140°). Enthält etwas Cadmiumoxyd (HUGOUNENQ, FLORENCE, *Bl.* [4] **27**, 754). Nadeln. Sehr schwer löslich (H., F.).

[l-Glutaminsäure]-monoäthylester $C_7H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 491; dort als [d-Glutaminsäure]-monoäthylester beschrieben). *B.* Aus l(+)-Glutaminsäurediäthylester beim Erwärmen in wäßr. Lösung auf 66° (OKINAKI, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 31; *C.* **1928** I, 2399). — F: 164—165°.

l-Glutaminsäurediäthylester $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 491; E I 539; dort als [d-Glutaminsäure]-diäthylester bezeichnet). *B.* Zur Darstellung aus l(+)-Glutaminsäure-hydrochlorid vgl. CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1802. — Kp_5: 130—130,5° (OKINAKA, Sexagint, Festschrift für Y. Osaka [Kyoto 1927], S. 30; *C.* **1928** I, 2399). D_{17}^{17}: 1,0816 (O.). $[\alpha]_D$: +16,7° (O.). Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol: O. — *Die E I 539 stehenden Angaben sind durch folgende zu ersetzen:* Geht beim Erhitzen auf 150° bis 160° oder bei der Destillation unter vermindertem Druck teilweise in linksdrehenden Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester über (E. FISCHER, BOEHNER, *B.* **44**, 1333; ABDERHALDEN, WEIL, *H.* **74**, 459); beim Behandeln mit Wasser erhält man je nach der Temperatur wechselnde Mengen [l-Glutaminsäure]-monoäthylester, linksdrehende Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) und linksdrehenden Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (AB., W.; OKINAKA). Gibt bei mehrtägiger Einw. von flüssigem Ammoniak unter Druck bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BOEHNER, *B.* **44** [1911], 1335) oder von alkoh. Ammoniak bei ca. 0° (CLOETTA, WÜNSCHE, *Ar. Pth.* **96**, 313; *C.* **1923** III, 88) sowie beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80—90° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **152**, 281) linksdrehendes Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid. Das Hydrochlorid liefert bei der Diazotierung in schwefelsaurer Lösung bei —10° α-Diazo-glutarsäurediäthylester und andere Produkte (CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1802; LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **55**, 799). Gibt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid 2-[α-Oxy-isopropyl]-pyrrolidon-(5) (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1928**, Nr. 553, S. 44; *C.* **1928** II, 51). Beim Behandeln mit Formaldehydnatriumdisulfit und Kaliumcyanid entsteht Cyanmethyl-l-glutaminsäure-diäthylester (S. 909) (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 54; *C.* **1927** II, 932). — $C_9H_{17}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Chloroform + Äther oder aus Aceton + Äther). F: 96—98° (CH., N.), 107—108° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 204). $[\alpha]_D$: +22,8° (Alkohol; c = 7) (K., OE.).

l-Glutaminsäurediisopropylester $C_{11}H_{21}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Suspension von l(+)-Glutaminsäure in Isopropylalkohol (CHILES, NOYES, *Am. Soc.* **44**, 1806). — Viscoses Öl. $Kp_{0,15}$: 115—117°. D_4^{20}: 1,023. n_D^{20}: 1,4402. $[\alpha]_D^{20}$: +5,1°.

[l-α-Amino-glutarsäure]-α'-bromid, l-Glutaminsäure-γ-bromid $C_5H_8O_3NBr = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COBr$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen einer Suspension von l(+)-Glutaminsäure in trocknem Toluol mit überschüssigem Phosphortribromid (STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 210, 214). — Bei der Einw. auf l-Cystindimethylester in wäßr. Lösung bei eben alkal. Reaktion in der Kälte entsteht neben anderen Produkten linksdrehendes Diglutaminylcystin (S. 931).

[l-α-Amino-glutarsäure]-α′-amid, l(+)-Glutaminsäure-γ-amid, l(+)-Glutamin $C_5H_{10}O_3N_2$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (H 491; E I 539; dort als [d-Glutaminsäure]-monoamid, Glutamin bezeichnet). Zur Darstellung aus Runkelrüben- oder Zuckerrübensaft nach SCHULZE, BOSSHARD (*B.* **16** [1879], 312; SCH., *L. V. St.* **65** [1907], 239) vgl. KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 310; EISENSCHIMMEL, *Z. Zuckerind. Čsl.* **51**, 338; *C.* **1927** I, 2915; RAVENNA, NUCCORINI, *G.* **58**, 857; *Ann. Chim. applic.* **18**, 509; *C.* **1929** I, 1225. — Schmilzt zwischen 178° und 186° (R., N.). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° (1 Tl. in 56,7 Tln. Wasser) und 30° (1 Tl. in 20,8 Tln. Wasser): EI. Unlöslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol (EI.). Dichten und Brechungsindices wäßr. Lösungen: EI. Optisches Drehungsvermögen wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration sowie bei Zusatz von Natronlauge, Salzsäure, Essigsäure und Oxalsäure oder bei Zusatz verschiedener Bleisalze: EI. Titrationskurve: EI.

Liefert beim Kochen mit Wasser Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) neben anderen Produkten (RAVENNA, NUCCORINI, *G.* **58**, 860). Liefert beim Erwärmen mit Kalium- oder Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und Eisessig auf dem Wasserbad opt.-inakt. 1-Acetyl-2-thio-hydantoin-[β-propionsäure]-(5)-amid $H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(CO\cdot CH_3)$ / OC——NH >CS (Syst. Nr. 3697) (THIERFELDER, *H.* **114**, 195). Einw. auf Fructose: RIPP, *Z. Verein dtsch. Zuckerind.* **1926**, 643; *C.* **1926** II, 2698. — l(+)-Glutamin wird durch ein Ferment aus den Wurzeln keimender Gerste desaminiert (GROVER, CHIBNALL, *Biochem. J.* **21**, 865). Die in schwach alkal. Phosphatmischung bei 30° langsam erfolgende Hydrolyse wird durch „Asparaginase" aus Hefe beschleunigt (GEDDES, HUNTER, *J. biol. Chem.* **77**, 227). Das bei diesen Vorgängen wirksame Ferment ist vermutlich Glutaminase (vgl. C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, Suppl. Bd. I [Den Haag 1936], S. 588; W. GRASSMANN, P. STADLER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 1949). — Glutamin gibt in siedender sodaalkalischer Lösung beim Eintragen von 4-Nitro-benzoylchlorid vorübergehend eine dunkelweinrote bis blauviolette Färbung; bei raschem Abkühlen bleibt die Farbe etwas länger bestehen; Zusatz von $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ oder Natriumsulfid verhindert die (nicht spezifische) Reaktion (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757).

l(+)-α-Methylamino-glutarsäure, l(+)-Methylglutaminsäure $C_6H_{11}O_4N$ = $HO_2C\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt zu einer siedenden Lösung von [l(+)-Glutaminsäure]-diäthylester-hydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig Acetanhydrid, kocht kurz und schüttelt nach dem Erkalten das vom Eisessig befreite Reaktionsprodukt mit 1,5 Mol Dimethylsulfat und Barytwasser (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 206). Das Hydrochlorid bildet sich beim Erwärmen von Methyl-acetyl-l-glutaminsäure mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad oder von l(−)-Methyl-p-toluolsulfonyl-glutaminsäure (Syst. Nr. 1521) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (K., OE.). — Krystalle (aus Wasser). F: 200°. $[\alpha]_D$: +14,2° (Wasser; c = 3). — Verhalten des Hydrochlorids im Tierkörper: K., OE. — $C_6H_{11}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 210—213°. Ist in konz. Salzsäure leichter löslich als l(+)-Glutaminsäure-hydrochlorid. $[\alpha]_D$: +20,1° (Wasser; c = 7).

l(+)-α-Dimethylamino-glutarsäure-hydroxymethylat, l(+)-N.N-Dimethyl-glutaminsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des [l-Glutaminsäure]-betains $C_8H_{17}O_5N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von l(+)-Glutaminsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge unterhalb 50° (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **83**, 774) oder mit Dimethylsulfat und Barytwasser (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **72**, 178, 180; *C.* **1921** I, 543). — Reinigung über das Phosphorwolframat (D., W.). — Prismen (aus Wasser). F: 211—213° (D., W.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (D., W.). $[\alpha]_D^{20}$: +11,8° (Wasser; c = 2), +12,2° (Wasser; c = 35) (D., W.). Verhält sich bei der Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (D., W.). Sehr beständig gegen Kalilauge (D., W.). — Gibt krystallinische, sehr leicht lösliche Salze mit Strychnin, Brucin, Chinin und Cinchonin; auch die übrigen Salze, z. B. Chlorid, Perchlorat, Chromat, Silber-, Barium- und Quecksilbersalz sind sehr leicht löslich (D., W.). — $C_8H_{16}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$ + aq. Nadeln (aus Wasser). F: 135° (A., K.). Schmilzt wasserfrei bei 139—140° (D., W.). 100 cm^3 der bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 5,225 g (A., K.). Leicht löslich in heißem Wasser (D., W.). — $2C_8H_{16}O_4N\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205° (D., W.). Sehr leicht löslich in Wasser (D., W.). — Phosphormolybdat. Goldgelbe Tafeln (D., W.). — Phosphorwolframat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (D., W.).

Akt. α-Dimethylamino-glutarsäure-monomethylester-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-l-glutaminsäure-monomethylester-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_5N$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Glutaminsäure durch erschöpfende Methylierung (ENGELAND, *H.* **120**, 136 Anm.). —

Verhalten bei der Methoxylbestimmung nach ZEISEL: E., *H.* **116**, 227. — $C_9H_{18}O_4N \cdot Cl + AuCl_3 + H_2O$ (E., *H.* **120**, 136 Anm.).

Akt. α-Dimethylamino-glutarsäure-methylester-äthylester-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-l-glutaminsäure-methylester-äthylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{23}O_5N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Monomethylester durch Einw. von alkoh. Salzsäure (ENGELAND, *H.* **120**, 136 Anm.). — Chloroplatinat. Krystalle.

Methylen-l-glutaminsäure $C_6H_9O_4N = HO_2C \cdot CH(N:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Glutaminsäure und Formaldehyd-Lösung (HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **97**, 366; *C.* **1925** II, 224). — Scheinbare Dissoziationskonstanten k_{S1}: $> 3 \times 10^{-4}$; k_{S2}: ca. $1,6 \times 10^{-7}$ (titrimetrisch bestimmt).

l(—)-Acetylglutaminsäure $C_7H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus l(+)-Glutaminsäure beim Behandeln mit Acetylchlorid und 1 n-Natronlauge unter Kühlung (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 204), mit Acetanhydrid in wäßr. Natronlauge (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 317; BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 288) oder mit Acetanhydrid in siedendem Eisessig unter nachfolgendem raschem Abkühlen (KN., OE., *H.* **170**, 205). — Krystalle (aus absol. Alkohol, aus Wasser oder Eisessig). F: ca. 195° (KA., E., W.), 195—197° (KN., OE.), 199° (korr.) (B., Z.). $[\alpha]_D$: —22,7° (Wasser; c = 4) (KN., OE.); $[\alpha]_D^{20}$: + 3,83° (1 n-Natronlauge, 10 Min. nach der Auflösung; p = 8,2) (B., Z.). — Wird durch 2-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Acetanhydrid in Eisessig unter Feuchtigkeitsausschluß racemisiert (B., Z.).

l(—)-Chloracetyl-glutaminsäure $C_7H_{10}O_5NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 492; dort als Chloracetyl-d-glutaminsäure bezeichnet). Zur Darstellung vgl. a. ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **9**, 495; *C.* **1928** II, 578.

l(—)-Acetylglutaminsäure-diäthylester $C_{11}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des l(+)-Glutaminsäure-diäthylesters beim Erwärmen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 321, 323). — Wurde nicht ganz optisch rein erhalten. Kp_2: 142°. $[\alpha]_D^{20}$: ca. —10°.

l(—)-α-Acetamino-glutarsäure-α'-amid, l(—)-Acetylglutamin $C_7H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l(+)-Glutamin in 1 n-Natronlauge beim Versetzen mit Acetylchlorid in Äther (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Leicht löslich in Wasser und 90%igem Alkohol, schwerer in absol. Alkohol, fast unlöslich in Äther und Essigester. $[\alpha]_D^{18}$: —12,5° (Wasser; p = 1,8). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Barytwasser auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit konz. Salzsäure rechtsdrehende α.γ-Diamino-buttersäure.

Methyl-acetyl-l-glutaminsäure $C_8H_{13}O_5N = HO_2C \cdot CH[N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus l(−)-Acetyl-glutaminsäure durch Behandeln mit 5 Mol Dimethylsulfat und Barytwasser (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 206). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 203°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad l(+)-Methyl-glutaminsäure-hydrochlorid.

[dl-α-Brom-propionyl]-l-glutaminsäure $C_8H_{12}O_5NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glutaminsäure und α-Brom-propionylbromid in verd. Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 10). —

[dl-α-Brom-isocaproyl]-l-glutaminsäure-dimethylester $C_{13}H_{22}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [l-Glutaminsäure]-dimethylesters und α-Brom-isocaproylbromid in Chloroform und Natronlauge im Kältegemisch (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **152**, 275). — Hellgelbes, grün fluorescierendes Öl von bitterem Geschmack und aromatischem Geruch. Im Hochvakuum destillierbar. — Gibt beim Aufbewahren mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak bei 37° 3.6-Dioxo-5-isobutyl-piperazin-[β-propionsäure]-(2)-amid $HN{<}{CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \atop CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] — CO}{>}NH$ (Syst. Nr. 3697) und andere Produkte.

[dl-α-Brom-isocaproyl]-l-glutaminsäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_5NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [l-Glutaminsäure]-diäthylesters und α-Brom-isocaproylbromid in Chloroform und Natronlauge unter Kühlung mit Kältemischung (ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **152**, 272). — Öl von angenehmem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. Im Hochvakuum destillierbar. — Gibt beim Aufbewahren mit alkoh. Ammoniak bei ca. 37° 3.6-Dioxo-5-isobutyl-piperazin-[β-propionsäure]-(2)-äthylester $HN{<}{CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \atop CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] — CO}{>}NH$ (Syst. Nr. 3697).

Oxalyl-di-l-glutaminsäure $C_{12}H_{16}O_{10}N_2$ = $[HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO-]_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) beim Schütteln mit 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 224; *C.* **1929** I, 2319). — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° rasch gespalten. Verhalten gegen Enzyme: ABD., R., SCH.

Diäthylester $C_{20}H_{32}O_{10}N_2$ = $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO-]_2$ (E I 540). Zur Bildung vgl. ABDERHALDEN, RINDTORFF, SCHMITZ, *Fermentf.* **10**, 217; *C.* **1929** I, 2319. — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Carbäthoxy-l-glutaminsäure $C_8H_{13}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (E I 540; dort als Carbäthoxy-d-glutaminsäure bezeichnet). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester (CLOETTA, WÜNSCHE, *Ar. Pth.* **96** [1923], 311).

Optisch-aktive (?) α-Ureido-glutarsäure, Aminoformyl-l(?)-glutaminsäure $C_6H_{10}O_5N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 492). Das Natriumsalz wird nach Verfütterung an Kaninchen nur teilweise unverändert im Harn ausgeschieden (DAKIN, *J. biol. Chem.* **67**, 349).

Carbäthoxy-l-glutaminsäure-diäthylester $C_{12}H_{21}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbäthoxy-l-glutaminsäure beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (CLOETTA, WÜNSCHE, *Ar. Pth.* **96**, 311; *C.* **1923** III, 88). — Leicht erstarrendes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Carbäthoxy-l-glutaminsäure-diamid $C_8H_{15}O_4N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. o.) in absol. Alkohol beim Einleiten von Ammoniak bei —10° und längeren Aufbewahren im Eisschrank (CLOETTA, WÜNSCHE, *Ar. Pth.* **96**, 312; *C.* **1923** III, 88). — F: 179° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

Carboxymethyl-l-glutaminsäure $C_7H_{11}O_6N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N-Cyanmethyl-glutaminsäure-diäthylester oder 1-Carbäthoxymethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester mit konz. Salzsäure (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 56; *C.* **1927** II, 932). — Leimartige Masse. — $Ag_2C_7H_9O_6N$.

Cyanmethyl-l-glutaminsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_4N_2$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l(+)-Glutaminsäure]-diäthylester, Formaldehydnatriumdisulfit und Kaliumcyanid (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 54; *C.* **1927** II, 932). — Beim Kochen mit Salzsäure erhält man Carboxymethyl-l-glutaminsäure. Liefert mit Natriumäthylat-Lösung, die mit wenig Wasser versetzt ist, unter Kühlung 1-Carboxymethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (als Diäthylester isoliert). — $C_{11}H_{18}O_4N_2 + HCl$. F: 95—98°.

Glycyl-l-glutaminsäure $C_7H_{12}O_5N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 492; dort als Glycyl-d-glutaminsäure bezeichnet). Über die Spaltung durch Natronlauge, Salzsäure, Erepsin, Trypsin und Pankreasextrakt vgl. ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **9**, 495, 498; *C.* **1928** II, 578.

[d-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-glutaminsäure $C_{13}H_{21}O_6N_2Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycyl-l-glutaminsäure und d-α-Brom-isocaproylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **9**, 495; *C.* **1928** II, 578. — Amorph. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Wasser und Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +24,6° (Methanol; c = 13).

[l-Leucyl]-glycyl-l-glutaminsäure $C_{13}H_{23}O_6N_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [d-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-l-glutaminsäure und wäßrigem 25%igem Ammoniak (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **9**, 496; *C.* **1928** II, 578). — Amorph. Leicht löslich in Methanol und Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +25,4° (Wasser; c = 7). — Zur Spaltung durch Natronlauge, Salzsäure, Erepsin und Trypsin vgl. A., R. — Gibt die Ninhydrinreaktion und eine blauviolette Biuretreaktion. — Kupfer- und Silbersalz sind amorph.

[d-α-Brom-isovaleryl]-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure $C_{18}H_{30}O_7N_3Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Leucyl-glycyl-l-glutaminsäure und α-Brom-isovalerylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **10**, 96; *C.* **1929** I, 90). — Amorphes Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: +16,0° (absol. Alkohol; c = 9).

[l-Valyl]-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure $C_{18}H_{32}O_7N_4$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von wäßr. Ammoniak auf [d-α-Brom-isovaleryl]-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **10**, 96; *C.* **1929** I, 90). — Amorphes, hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser und Methanol, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Chloroform. $[\alpha]_D^{20}$: +11,4° (Wasser; c = 3,5). — Einw. von Erepsin und Trypsinkinase: A., R.

[d-α-Brom-propionyl]-l-valyl-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure $C_{21}H_{35}O_8N_4Br$ = $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Valyl]-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure und α-Brom-propionylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **10**, 97; *C.* **1929** I, 91). — Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: +0,4° (Alkohol; c = 8), —18,2° (Wasser; c = 2).

[l-Alanyl]-l-valyl-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure $C_{21}H_{37}O_8N_5$ = $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von 25%igem Ammoniak auf [d-α-Brom-propionyl]-l-valyl-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure bei 37° (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **10**, 98; *C.* **1929** I, 91). — Amorphes Pulver. $[\alpha]_D^{19}$: —10,7° (Wasser; c = 10). — Einw. von Erepsin und Trypsinkinase: A., R.

[d-α-Brom-isocaproyl]-l-alanyl-l-valyl-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure $C_{27}H_{46}O_9N_5Br$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [l-Alanyl]-l-valyl-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure und α-Brom-isocaproylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **10**, 98; *C.* **1929** I, 91). — Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: + 12,6° (absol. Alkohol; c = 3).

[l-Leucyl]-l-alanyl-l-valyl-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure $C_{27}H_{48}O_9N_6$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von Ammoniak auf [d-α-Brom-isocaproyl]-l-alanyl-l-valyl-l-leucyl-glycyl-l-glutaminsäure bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **10**, 99; *C.* **1929** I, 91). — Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: —9,5° (Wasser; c = 3). — Einw. von Erepsin und Trypsinkinase: A., R.

[dl-Alanyl]-l-glutaminsäure $C_8H_{14}O_5N_2$ = $H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [dl-α-Brom-propionyl]-l-glutaminsäure beim Aufbewahren mit 20%igem Ammoniak (GOLDSCHMIDT, STRAUSS, *A.* **471**, 11). — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Hypobromit-Lösung Acetonitril und Glutaminsäure. Geschwindigkeit dieser Reaktion: G., ST. — $CuC_8H_{12}O_5N_2$. Krystalle.

[l-Leucyl]-l-glutaminsäure $C_{11}H_{20}O_5N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 493; dort als [l-Leucyl]-d-glutaminsäure bezeichnet). *B.* Aus Gliadin bei der Einw. von Trypsin (ABDERHALDEN, *H.* **154**, 18). — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nur geringfügig, durch Erepsin und Pankreasextrakt praktisch nicht gespalten (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **9**, 498; *C.* **1928** II, 578). Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304; durch Hefe-Dipeptidase bei p_H 7,8: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 664.

[dl-Leucyl]-l-glutaminsäure $C_{11}H_{20}O_5N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Wird durch Natronlauge bei 37° und durch Trypsin nur geringfügig, von Erepsin gar nicht gespalten (ABDERHALDEN, ROSSNER, *Fermentf.* **9**, 497; *C.* **1928** II, 578). — Kupfersalz. Drehung wäßr. Lösungen für blaues Licht: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **164**, 48.

α-l-Glutamyl-l-glutaminsäure $C_{10}H_{16}O_7N_2$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.6-Dioxo-piperazin-di-[β-propionsäure]-(2.5) (Syst. Nr. 3699) beim Behandeln mit 4 Mol 1n-Natronlauge (BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **31**, 1058). Entsteht neben α'-l-Glutamyl-l-glutaminsäure (s. u.) aus dem Dilactam der 3.6-Dioxo-piperazin-di-[β-propionsäure]-(2.5) (s. nebenstehende Formel; Syst. Nr. 3630) bei der Einw. von Barytwasser oder Natronlauge (BL., *Bl.* [4] **35**, 1318). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 167—168° (Maquennescher Block) (BL., *Bl.* [4] **31**, 1060). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BL., *Bl.* [4] **31**, 1060). — $Cu_3(C_{10}H_{13}O_7N_2)_2 + 2H_2O$. Blau. Leicht löslich in Wasser, wird aus wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (BL., *Bl.* [4] **35**, 1320). — $BaC_{10}H_{14}O_7N_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Gibt mit Eisenchlorid keine Rotfärbung, mit Schwermetallsalzen keine Niederschläge (BL., *Bl.* [4] **35**, 1320).

```
H2C—HC—N——CO
 |    |   |    |
H2C  OC  CO  CH2
 |    |   |    |
OC——N——CH——CH2
```

α'-l-Glutamyl-l-glutaminsäure $C_{10}H_{16}O_7N_2$ = $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei α-l-Glutamyl-l-glutaminsäure. — Hygroskopischer Sirup (BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **35**, 1322). — Aus der wäßr. Lösung des Natrium- oder Bariumsalzes wird mit Bleiacetat ein gelatinöser, im Überschuß des Acetats löslicher Niederschlag erhalten.

b) ***Linksdrehende α-Amino-glutarsäure, d(—)-Glutaminsäure*** $C_5H_9O_4N$ = $HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 493; E I 540; dort als l-Glutaminsäure bezeichnet). *B.* Beim Erhitzen von rechtsdrehender Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (Syst. Nr. 3366) mit 15%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, 93; *C.* **1927** I, 1464). — F: 208°. $[\alpha]_D$: —12,5° (Wasser).

c) *Inakt. α-Amino-glutarsäure, dl-Glutaminsäure* $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (H 493; E I 540). In mäßiger Ausbeute bei der Hydrierung von α-Oxo-glutarsäure in 22%igem wäßrigem oder 25%igem alkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Palladiumschwarz bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 308). Bei der Reduktion von α-Diazo-glutarsäurediäthylester (S. 482) mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther (LEVENE, MIKESKA, *J. biol. Chem.* **55**, 799). Durch Umsetzung von Succinaldehydsäure mit Kaliumcyanid und mit Ammoniak und Einw. von konz. Salzsäure auf das entstandene dl-Glutaminsäurenitril (KEIMATSU, SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1926**, **34**; *C.* **1926** II, 1129). Aus rechtsdrehendem oder inaktivem β-Chlor-α-benzamino-propionsäuremethylester durch Umsetzung mit Natriummalonester in absol. Alkohol oder Benzol auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure (KARRER, ESCHER, WIDMER, *Helv.* **9**, 318). Entsteht als Hauptprodukt bei langdauernder tryptischer Verdauung von Casein und folgender Säurehydrolyse (LUCK, *Biochem. J.* **18**, 683; vgl. a. FRÄNKEL, Mitarb., *Bio. Z.* **145**, 228, 233). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (F., Mitarb.). — $C_5H_9O_4N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 192—193° (Zers.) (KEIMATSU, SUGASAWA), 195° (KA., E., W.).

Inakt. α-Methylamino-glutarsäure, Methyl-dl-glutaminsäure $C_6H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid und Methylamin auf Succinaldehydsäure in Alkohol und nachfolgende Hydrolyse (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 147; *C.* **1928** I, 1646). In mäßiger Ausbeute bei der Hydrierung von α-Oxo-glutarsäure in 21%iger alkoholischer Methylamin-Lösung in Gegenwart von Platinschwarz bei 10—15° (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **148**, 309). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 156—158° (SU.). Die Löslichkeit entspricht derjenigen der inakt. Glutaminsäure (K., OE.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 159—160° (SU.).

Diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_2: 108° bis 109° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 147; *C.* **1928** I, 1646). Mit Wasser mischbar.

Inakt. α-Dimethylamino-glutarsäure, Dimethyl-dl-glutaminsäure $C_7H_{13}O_4N = HO_2C\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid und Dimethylamin auf Succinaldehydsäure in Alkohol und nachfolgendes Verseifen (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 147; *C.* **1928** I, 1646). — Prismen. F: 155—156°.

Diäthylester $C_{11}H_{21}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. $Kp_{0,5}$: 101° bis 103° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 147; *C.* **1928** I, 1646). Nicht mit Wasser mischbar.

α-Dimethylamino-glutarsäure-monomethylester-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-dl-glutaminsäure-monomethylester-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_5N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. — $C_9H_{18}O_4N\cdot Cl + AuCl_3$ (ENGELAND, *H.* **120**, 137 Anm.).

Inakt. α-Äthylamino-glutarsäure, Äthyl-dl-glutaminsäure $C_7H_{13}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid und Äthylamin auf Succinaldehydsäure in Alkohol (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 147; *C.* **1928** I, 1646). — Nadeln. F: 159—160°.

Diäthylester $C_{11}H_{21}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_3: 109° bis 110° (SUGASAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **1927**, 147; *C.* **1928** I, 1646). Ist nicht mit Wasser mischbar.

Acetyl-dl-glutaminsäure $C_7H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von Acetyl-l-glutaminsäure mit der äquimolekularen Menge Acetanhydrid in Eisessig unter Feuchtigkeitsausschluß (BERGMANN, ZERVAS, *Bio. Z.* **203**, 288). — Krystalle (aus Wasser). F: 180° (unkorr.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Wasser.

dl-Glutamyl-glutaminsäure $C_{10}H_{16}O_7N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Abscheidung durch Überführung in das Carbamat und Fällen mit Alkohol oder Aceton: BLANCHETIÈRE, *Bl.* [4] **41**, 106.

1.3-Bis-diäthylamino-propan-dicarbonsäure-(1.3), α.α'-Bis-diäthylamino-glutarsäure $C_{13}H_{26}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(C_2H_5)_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der höherschmelzenden Form bei der Verseifung des aus Meso-α.α'-dibrom-glutarsäure-diäthylester und Diäthylamin neben anderen Produkten erhaltenen Diäthylesters (Kp_{15}: 165°) (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1958). — F: 213°. Löslich in Alkohol. Sehr hygroskopisch.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. S. 911 bei der niedrigerschmelzenden Form. — F: 222° (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1958). Schwer löslich in Alkohol. Nicht hygroskopisch.

2. ***Aminoderivate der Propan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_8O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

2-Amino-propan-dicarbonsäure-(1.2), α-Amino-α-methyl-bernsteinsäure, dl-α-Methyl-asparaginsäure, dl-Homoasparaginsäure $C_5H_9O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 494). *B.* Durch mehrstündiges Kochen von dl-Homoasparaginsäure-diäthylester mit Wasser (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 467). — Krystalle. F: 232° (ST., PH.). Sublimiert im Vakuum oberhalb 180° (ST., PH.). — Gibt bei 10—12-stdg. Erhitzen mit Harnstoff auf 125—130° 5-Methyl-hydantoin-essigsäure-(5) $\begin{matrix}HN\cdot CO\\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. Nr. 3697) (MIGLIACCI, FURIA, *G.* **58**, 109). Gibt mit Ninhydrin einen blauen, in Isoamylalkohol löslichen Niederschlag (SSADIKOW, ZELINSKY, *Bio. Z.* **141**, 107).

α-Amino-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester, dl-Homoasparaginsäure-diäthylester $C_9H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (E I 541); mit dieser Verbindung ist auch die E I 541 als α- oder β-Amino-α-methyl-bernsteinsäure-diäthylester bezeichnete Verbindung zu identifizieren (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 459, 464 Anm.). — *B.* Aus Citraconsäurediäthylester bei 5-tägigem Aufbewahren mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur sowie aus Mesaconsäure-diäthylester bei 2-tägigem Erhitzen mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf ca. 100° (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 463, 469). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 118—119°; Kp_{18}: 125° (ST., PH.). — Reagiert nach SSADIKOW, ZELINSKI (*Bio. Z.* **141**, 107) nicht mit Ninhydrin.

α-Amino-α-methyl-bernsteinsäure-α'-amid, dl-α-Methyl-asparagin, dl-Homoasparagin $C_5H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 495). Zur Konstitution vgl. STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 460; MIGLIACCI, FURIA, *G.* **58**, 106. — *B.* Durch 30-tägiges Aufbewahren von Mesaconsäure-α-methylester mit flüssigem Ammoniak im Rohr (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 467). Aus dl-Homoasparaginsäurediamid beim Eindampfen der wäßr. Lösung (ST., PH., *M.* **45**, 464). — F: 242° (ST., PH.). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (ST., PH.). — Gibt bei 10—12-stdg. Erhitzen mit Harnstoff auf 125—130° 5-Methyl-hydantoin-essigsäure-(5)-amid $\begin{matrix}HN\cdot CO\\ OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. Nr. 3697) (MIGLIACCI, FURIA, *G.* **58**, 108).

α-Amino-α-methyl-bernsteinsäure-diamid, dl-α-Methyl-asparaginsäure-diamid, dl-Homoasparaginsäurediamid $C_5H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ (H 495). *B.* Aus Citraconsäure-dimethylester oder -diäthylester bei längerem Aufbewahren mit flüssigem Ammoniak im Rohr bei Zimmertemperatur (STOSIUS, PHILIPPI, *M.* **45**, 464). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Methanol). F: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Liefert beim Eindampfen der wäßr. Lösung dl-Homoasparagin. — Oxalat $2C_5H_{11}O_2N_3 + C_2H_2O_4$. Krystalle. F: 237°.

3-Dimethylamino-propan-dicarbonsäure-(1.2), γ-Dimethylamino-brenzweinsäure $C_7H_{13}O_4N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung von 3-Dimethylamino-propan-tricarbonsäure-(1.2.2) (MANNICH, GANZ, *B.* **55**, 3503). — F: 158°. — Das Kaliumsalz gibt bei längerer Einw. von Methyljodid ein Jodmethylat, das bei der Wasserdampfdestillation mit wenig Kalilauge itaconsaures Kalium liefert.

3. ***Aminoderivate der Propan-dicarbonsäure-(2.2)*** $C_5H_8O_4 = (CH_3)_2C(CO_2H)_2$.

1-Dimethylamino-propan-dicarbonsäure-(2.2), Methyl-dimethylaminomethyl-malonsäure, Dimethylamino-dimethylmalonsäure $C_7H_{13}O_4N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 1 Mol Methylmalonsäure, 1 Mol Dimethylamin und 1 Mol Formaldehyd in Wasser unter Eiskühlung (MANNICH, KATHER, *B.* **53**, 1369). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 98° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt α-Methyl-acrylsäure, Dimethylamin und Kohlendioxyd.

Methylimino-bis-dimethylmalonsäure, Methyl-bis-[β.β-dicarboxy-propyl]-amin $C_{11}H_{17}O_8N = CH_3\cdot N[CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2]_2$. *B.* Aus 1 Mol Methylmalonsäure, 0,5 Mol Methylamin und 1 Mol Formaldehyd in Wasser unter Eiskühlung (MANNICH, KATHER, *B.* **53**, 1370). — Krystalle. Zersetzt sich bei 83—84° rasch, langsamer bei Zimmertemperatur. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen bis auf 210° α-Methyl-acrylsäure, Methylamin und Kohlendioxyd.

4. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_6H_{10}O_4$.

1. *Aminoderivate der Butan-dicarbonsäure-(1.4)* $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$.

1-Amino-butan-dicarbonsäure-(1.4), α-Amino-adipinsäure $C_6H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ (H 495). Bei der Einw. von alkoholischer Salzsäure entsteht neben α-Amino-adipinsäure-diäthylester Piperidon-(6)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. Nr. 3366) (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 45; *C.* **1928** II, 51).

Diäthylester $C_{10}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-adipinsäure und Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff, neben Piperidon-(6)-carbonsäure-(2)-äthylester (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 45; *C.* **1928** II, 51). — Kp_{13}: 155—156°. — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid 2-[α-Oxy-benzhydryl]-piperidon-(6) (Syst. Nr. 3239).

α.α'-Bis-dimethylamino-adipinsäure-diäthylester $C_{14}H_{28}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Ausbeute durch Behandeln von α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester vom Schmelzpunkt 67° mit Dimethylamin (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **59**, 1948). — Kp_{17}: 180—190°. — Verhalten bei der Reduktion: v. B., M. — Das Jodmethylat schmilzt bei 189°.

α.α'-Bis-methyläthylamino-adipinsäure-diäthylester $C_{16}H_{32}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester und 6 Mol Methyläthylamin im Rohr anfangs unter Kühlung, zuletzt bei 100°, neben wenig β-Methyläthylamino-propionsäure-äthylester (v. BRAUN, JOSTES, WAGNER, *B.* **61**, 1426). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp_{13}: 160—165°.

α.α'-Bis-diäthylamino-adipinsäure $C_{14}H_{28}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters mit Salzsäure (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1954). — Glasige, hygroskopische Masse.

Diäthylester $C_{18}H_{36}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von 6 Mol Diäthylamin auf höherschmelzenden oder niedrigerschmelzenden α.α'-Dibrom-adipinsäure-diäthylester unter anfänglichem Erwärmen (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1953; FUSON, *Am. Soc.* **50**, 1444). — Dickes gelbes Öl. Kp_{13}: 192—196° (v. B., L., M.). — Bleibt bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad, auch in Gegenwart von Diäthylamin, unverändert (v. B., L., M.). — Pikrat $C_{18}H_{36}O_4N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystallisiert schwer. Verfärbt sich bei 175° und schmilzt bei 185—188° (v. B., L., M.).

2. *Aminoderivate der Butan-dicarbonsäure-(1.1)* $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

4-Diäthylamino-butan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, [γ-Diäthylamino-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{27}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthyl-[γ-brom-propyl]-amin-hydrobromid mit Natriummalonester in absol. Alkohol (MARVEL, ZARTMAN, BLUTHARDT, *Am. Soc.* **49**, 2302). — Kp_{23}: 163—170°. D_4^{25}: 0,9686. n_D^{25}: 1,4380.

3. *Aminoderivate der Butan-dicarbonsäure-(2.2)* $C_6H_{10}O_4 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

1-Methylamino-butan-dicarbonsäure-(2.2), [Methylamino-methyl]-äthyl-malonsäure $C_7H_{13}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Bei längerer Einw. von je 3 Mol Formaldehyd und Methylamin auf 4,5 Mol Äthylmalonsäure (MANNICH, GANZ, *B.* **55**, 3493). — Krystalle. F: ca. 136° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Zerfällt beim Kochen in neutraler Lösung in α-Äthyl-acrylsäure, Methylamin und Kohlendioxyd.

1-Dimethylamino-butan-dicarbonsäure-(2.2), [Dimethylamino-methyl]-äthyl-malonsäure $C_8H_{15}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol 33%iger Formaldehyd-Lösung auf ein Gemisch von 2 Mol Äthylmalonsäure und 1 Mol 33%iger Dimethylamin-Lösung (MANNICH, GANZ, *B.* **55**, 3492). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 101° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und absol. Alkohol, noch schwerer in Äther, unlöslich in Aceton und Essigester. — Bei längerem Aufbewahren bei etwas höherer Temperatur tritt allmählich Zersetzung ein. Spaltet beim Erhitzen mit Wasser auf 80° Kohlendioxyd ab. Die wäßrige, mit Natronlauge neutralisierte Lösung liefert beim Kochen unter wiederholtem Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure α-Äthyl-acrylsäure, Dimethylamin und Kohlendioxyd.

5. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_7H_{12}O_4$.

1. *Aminoderivate der Pentan-dicarbonsäure-(1.5)* $C_7H_{12}O_4 = HO_2C\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$

1-Amino-pentan-dicarbonsäure-(1.5), α-Amino-pimelinsäure $C_7H_{13}O_4N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CO_2H$ (H 497). *B.* Man versetzt eine Lösung von je 1 Mol Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol unter Kühlen und Rühren mit Thionylchlorid (KNOLL & Co., SCHMIDT, D. R. P. 455585; *C.* **1928** I, 1715; *Frdl.* **16**, 2862). — Hydrochlorid. Krystalle.

α.α'-Bis-diäthylamino-pimelinsäure $C_{15}H_{30}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CO_2H)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)\cdot N(C_2H_5)_2$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) beim Verseifen von α.α'-Bis-diäthylamino-pimelinsäure-diäthylester (s. u.) (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1957). — F: 231°. Nicht hygroskopisch. Unlöslich in kaltem absolutem Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Sehr hygroskopisch. F: 208—212° (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1957). Löslich in kaltem absolutem Alkohol, durch Äther fällbar.

α.α'-Bis-diäthylamino-pimelinsäure-diäthylester $C_{19}H_{38}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$ (vermutlich Gemisch stereoisomerer Formen). *B.* Durch längeres Erwärmen von α.α'-Dibrom-pimelinsäure-diäthylester (wahrscheinlich Gemisch stereoisomerer Formen) mit Diäthylamin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1957). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: ca. 200°. — Liefert beim Verseifen 2 stereoisomere α.α'-Bis-diäthylamino-pimelinsäuren (s. o.). — Pikrat. F: 107—113°.

2. *Aminoderivate der Pentan-dicarbonsäure-(1.1)* $C_7H_{12}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CH(CO_2H)_2$.

5-Diäthylamino-pentan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, [δ-Diäthylamino-butyl]-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{29}O_4N = (C_2H_5)_2N\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthyl-[δ-brom-butyl]-amin-hydrobromid mit Natriummalonester in absol. Alkohol (MARVEL, ZARTMAN, BLUTHARDT, *Am. Soc.* **49**, 2303). — Kp_{24}: 170—175°. D_4^{20}: 0,9621. n_D^{20}: 1,4468.

3. *Aminoderivate der 3-Methyl-butan-dicarbonsäure-(1.1)* $C_7H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

1-Amino-3-methyl-butan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, α-Amino-isobutyl-malonsäure-diäthylester $C_{11}H_{21}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(NH_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Isobutyljodid auf die Natriumverbindung des Aminomalonsäurediäthylesters (LOCQUIN, CERCHEZ, *C. r.* **186**, 1362; *Bl.* [4] **43**, 932). — Kp_{14}: 136°. — Liefert beim Verseifen mit überhitztem Wasserdampf unter Abspaltung von Kohlendioxyd dl-Leucin.

α-Amino-isobutylmalonsäure-diamid $C_7H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(NH_2)(CO\cdot NH_2)_2$. F: 153° (LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **43**, 932).

α-Ureido-isobutylmalonsäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_5N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. F: 194° (LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **43**, 932).

4. *Aminoderivate der Pentan-dicarbonsäure-(3.3)* $C_7H_{12}O_4 = (C_2H_5)_2C(CO_2H)_2$.

1-Dimethylamino-pentan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester, Äthyl-[β-dimethyl-amino-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{25}O_4N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyl-[β-chlor-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit Dimethylamin und wasserfreiem Äther im Rohr auf 100° (VOORHEES, SKINNER, *Am. Soc.* **47**, 1126). — Öl. Kp_{10}: 135—136°.

1-Diäthylamino-pentan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester, Äthyl-[β-diäthyl-amino-äthyl]-malonsäure-diäthylester $C_{15}H_{29}O_4N = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Äthyl-[β-chlor-äthyl]-malonsäure-diäthylester mit Diäthylamin und Äther im Rohr auf 100° (VOORHEES, SKINNER, *Am. Soc.* **47**, 1126). — Kp_{12}: 145—152°.

6. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_{14}O_4$.

1. *Aminoderivate der Hexan-dicarbonsäure-(1.6)* $C_8H_{14}O_4 = HO_2C\cdot[CH_2]_6\cdot CO_2H$.

1.6-Diamino-hexan-dicarbonsäure-(1.6), α.α'-Diamino-korksäure $C_8H_{16}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 497). Zur Bildung aus α.α'-Dibrom-korksäure und Ammoniak vgl. ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 341; *C.* **1928** II, 572. — Zersetzt sich bei 330°. — $C_8H_{16}O_4N_2 + 2HCl$. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in salzsäurehaltigem Alkohol (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **180**, 78).

Dimethylester $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B* Aus α.α'-Diamino-korksäure in Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **180**, 78). — Öl. — Über die Reaktion mit Guanidin in Äther vgl. A., S. — $C_{10}H_{20}O_4N_2 + 2HCl$ (bei 105°). Krystalle. F: 212° (korr.). Zersetzt sich bei 270°.

1.6-Bis-diäthylamino-hexan-dicarbonsäure-(1.6), α.α'-Bis-diäthylamino-korksäure $C_{16}H_{32}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(C_2H_5)_2$.

a) Höherschmelzende Form. Neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) beim Behandeln von α.α'-Bis-diäthylamino-korksäure-diäthylester (s. u.) mit Salzsäure (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1957). — Nicht hygroskopisch. F: 228—230°. Unlöslich in kaltem Alkohol.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Sehr hygroskopische Substanz (aus Alkohol + Äther). F: 215—220° (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1957). Löslich in kaltem Alkohol.

α.α'-Bis-diäthylamino-korksäure-diäthylester $C_{20}H_{40}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$ (Gemisch stereoisomerer Formen). *B.* Durch längeres Erwärmen eines Gemisches stereoisomerer α.α'-Dibrom-korksäure-diäthylester mit Diäthylamin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1956). — Öl. Kp_{14}: 212°. — Liefert beim Verseifen mit Salzsäure 2 stereoisomere α.α'-Bis-diäthylamino-korksäuren (s. o.). — Pikrat. F: 157—161°.

α.α'-Bis-formamino-korksäure $C_{10}H_{16}O_6N_2 = OHC \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von α.α'-Diamino-korksäure mit wasserfreier Ameisensäure (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 341; *C.* **1928** II, 572). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 209—210°. — Versuche zur Spaltung in optische Antipoden: A., Z. — Brucinsalz. Krystalle (aus Alkohol). F: 256—258° (Zers.).

α.α'-Bis-chloracetamino-korksäure $C_{12}H_{18}O_6N_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus α.α'-Diamino-korksäure und Chloracetylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 344; *C.* **1928** II, 572). — Grünlichgelbe Prismen. F: 215—217° (Zers.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

α.α'-Bis-[dl-α-brom-propionylamino]-korksäure $C_{14}H_{22}O_6N_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α.α'-Diamino-korksäure und dl-α-Brom-propionylbromid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 346; *C.* **1928** II, 572). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 207° (Zers.).

α.α'-Bis-[dl-α-brom-isocaproylamino]-korksäure $C_{20}H_{34}O_6N_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus α.α-Diamino-korksäure und dl-α-Brom-isocaproylbromid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 348; *C.* **1928** II, 572). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 208—209° (Zers.).

α.α'-Bis-glycylamino-korksäure $C_{12}H_{22}O_6N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von α.α'-Bis-chloracetamino-korksäure mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak erst auf 36—37°, dann auf 90—95° (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 346; *C.* **1928** II, 572). — Krystallpulver mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt weit oberhalb 290° unter Zersetzung. Gibt eine sehr schwache Biuretreaktion.

α.α'-Bis-[(dl-α-brom-isocaproyl)-glycylamino]-korksäure $C_{24}H_{40}O_8N_4Br_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus α.α'-Bis-glycylamino-korksäure und dl-α-Brom-isocaproylbromid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 350; *C.* **1928** II, 572). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 194—195° (Zers.).

α.α'-Bis-[dl-leucyl-glycyl-amino]-korksäure $C_{24}H_{44}O_8N_6 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von α.α'-Bis-[(dl-α-brom-isocaproyl)-glycylamino]-korksäure mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak unter Druck auf 85—90° (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 351; *C.* **1928** II, 572). — Amorphes, hygroskopisches Pulver. F: 168—171° (Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160—165° erhält man 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin (Syst. Nr. 3587). — Wird durch Hefemacerationssaft nicht gespalten. Gibt die Biuretreaktion. Gibt mit Phosphorwolframsäure in schwach schwefelsaurer Lösung eine Fällung.

α.α'-Bis-dl-alanylamino-korksäure $C_{14}H_{26}O_6N_4 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt α.α'-Bis-[dl-α-brom-propionyl-amino]-korksäure mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak unter Druck auf 85—95° (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 347; *C.* **1928** II, 572). — Krystallpulver mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt weit oberhalb 290° unter Zersetzung.

α.α'-Bis-[chloracetyl-dl-alanyl-amino]-korksäure $C_{18}H_{28}O_8N_4Cl_2$ = $[CH_2Cl·CO·NH·CH(CH_3)·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CH_2-]_2$. *B.* Beim Behandeln von α.α'-Bis-[dl-alanyl-amino]-korksäure in Natronlauge mit Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 354; *C.* **1928** II, 572). — Etwas hygroskopisches Krystallpulver (aus Alkohol). Sintert bei 195—196°, schmilzt bei 202—203°, zersetzt sich bei 216° bis 218°.

α.α'-Bis-[glycyl-dl-alanyl-amino]-korksäure $C_{18}H_{32}O_8N_6$ = $[H_2N·CH_2·CO·NH·CH(CH_3)·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CH_2-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von α.α'-Bis-[chloracetyl-dl-alanyl-amino]-korksäure mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak unter Druck auf 95° (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 355; *C.* **1928** II, 572). — Amorph, hygroskopisch. F: 136—138°; zersetzt sich bei 210°. — Gibt die Biuretreaktion. Gibt mit Phosphorwolframsäure in schwach schwefelsaurer Lösung eine Fällung. Verhalten beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160—165°: A., Z. — Wird durch Hefemacerationssaft nicht gespalten.

α.α'-Bis-dl-leucylamino-korksäure $C_{20}H_{38}O_6N_4$ = $[(CH_3)_2CH·CH_2·CH(NH_2)·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CH_2-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von α.α'-Bis-[dl-α-brom-isocaproylamino]-korksäure mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak unter Druck auf 90° (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 349; *C.* **1928** II, 572). — Pulver mit $3H_2O$ (aus der Lösung in verd. Ammoniak mit Alkohol gefällt). Schmilzt oberhalb 290° unter Zersetzung.

α.α'-Bis-[chloracetyl-dl-leucyl-amino]-korksäure $C_{24}H_{40}O_8N_4Cl_2$ = $[(CH_3)_2CH·CH_2·CH(NH·CO·CH_2Cl)·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CH_2-]_2$. *B.* Beim Behandeln von α.α'-Bis-[dl-leucyl-amino]-korksäure in Natronlauge mit Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 352; *C.* **1928** II, 572). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 170—175° (Zers.).

α.α'-Bis-[glycyl-dl-leucyl-amino]-korksäure $C_{24}H_{44}O_8N_6$ = $[(CH_3)_2CH·CH_2·CH(NH·CO·CH_2·NH_2)·CO·NH·CH(CO_2H)·CH_2·CH_2-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von α.α'-Bis-[chloracetyl-dl-leucylamino]-korksäure mit Ammoniumcarbonat und konz. Ammoniak unter Druck auf 90—95° (ABDERHALDEN, ZEISSET, *Fermentf.* **9**, 353; *C.* **1928** II, 572). — Hygroskopische Masse. Sintert bei 165° und schmilzt bei 190—195° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser; kann aus der wäßr. Lösung mit Alkohol nicht gefällt werden; sehr schwer löslich oder unlöslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160—165° erhält man 3.6-Dioxo-2-isobutyl-piperazin (Syst. Nr. 3587). — Wird durch Hefemacerationssaft nicht gespalten. — Gibt die Biuretreaktion. Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung eine Fällung.

2. ***Aminoderivate der Hexan-dicarbonsäure-(3.3)*** $C_8H_{14}O_4 = CH_3·CH_2·CH_2·C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

6-Diäthylamino-hexan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester, Äthyl-[γ-diäthylamino-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{31}O_4N = (C_2H_5)_2N·CH_2·CH_2·CH_2·C(C_2H_5)(CO_2·C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Äthyl-[γ-brom-propyl]-malonsäure-diäthylester mit Diäthylamin (DOX, YODER, *Am. Soc.* **45**, 1759). — Gelbes Öl. Kp_6: 143—149°.

7. Aminoderivate der Heptan-dicarbonsäure-(1.7) $C_9H_{16}O_4 = HO_2C·[CH_2]_7·CO_2H$.

α.α'-Bis-dimethylamino-azelainsäure-diäthylester $C_{17}H_{34}O_4N_2 = (CH_3)_2N·CH(CO_2·C_2H_5)·[CH_2]_5·CH(CO_2·C_2H_5)·N(CH_3)_2$. *B.* Aus α.α'-Dibrom-azelainsäure-diäthylester durch Einw. von Dimethylamin in Benzol, in geringer Ausbeute neben anderen Produkten (v. BRAUN, MÜNCH, *B.* **59**, 1946). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 191—193°. — Verhalten bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol: v. B., M.

8. Aminoderivate der 7-Methyl-octan-dicarbonsäure-(4.4) $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH·CH_2·CH_2·C(CO_2H)_2·CH_2·CH_2·CH_3$.

1-Diäthylamino-7-methyl-octan-dicarbonsäure-(4.4)-diäthylester, [γ-Diäthylamino-propyl]-isoamyl-malonsäure-diäthylester $C_{19}H_{37}O_4N = (C_2H_5)_2N·CH_2·CH_2·CH_2·C(CO_2·C_2H_5)_2·CH_2·CH_2·CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [γ-Brom-propyl]-isoamyl-malonsäurediäthylester mit Diäthylamin (DOX, YODER, *Am. Soc.* **45**, 1760). — Gelbes Öl. Kp_5: 155—161°.

9. Aminoderivate der Decan-dicarbonsäure-(1.10) $C_{12}H_{22}O_4 = HO_2C·[CH_2]_{10}·CO_2H$.

1.10-Diamino-decan-dicarbonsäure-(1.10) („Dodecandiaminodicarbonsäure") $C_{12}H_{24}O_4N_2 = HO_2C·CH(NH_2)·[CH_2]_8·CH(NH_2)·CO_2H$ (?). *B.* Bei längerer Verdauung von

Casein durch Pankreatin bei 37° (FRÄNKEL, FRIEDMANN, *Bio. Z.* **182**, 437, 438; vgl. SKRAUP, *B.* **37** [1904], 1596; *H.* **42** [1904], 274; E. FISCHER, ABDERHALDEN, *H.* **42**, 540). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 255,4° (im zugeschmolzenen Röhrchen); wird bei 125—130° wasserfrei und schmilzt dann bei 261,5°. Die wasserfreien Krystalle sind sublimierbar. Optisch-inaktiv. Unlöslich in Alkohol. — Wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt. — Schmeckt etwas bitter.

Diäthylester $C_{16}H_{32}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot[CH_2]_8\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Beim Behandeln der Säure mit Chlorwasserstoff in absol. Alkohol (FRÄNKEL, FRIEDMANN, *Bio. Z.* **182**, 439). — Krystalle (aus Wasser). F: 210°. — $C_{16}H_{32}O_4N_2 + 2HCl + H_2O$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 120,5°.

b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Aminoderivate der Äthylen-α.β-dicarbonsäure $C_4H_4O_4 = HO_2C\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

α.α'-Diamino-maleinsäure-dinitril, α.β-Diamino-α.β-dicyan-äthylen $C_4H_4N_4 = H_2N\cdot C(CN):C(CN)\cdot NH_2$ s. Imino-amino-bernsteinsäure-dinitril $H_2N\cdot CH(CN)\cdot C(:NH)\cdot CN$, S. 949.

2. Aminoderivate der Buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1) $C_6H_8O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

1-Amino-buten-(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester, α-Amino-allylmalonsäure-diäthylester $C_{10}H_{17}O_4N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(NH_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Allylbromid auf die Natriumverbindung des Aminomalonsäurediäthylesters (LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **43**, 932). — Kp_{15}: 132—133°. — Gibt beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf α-Amino-allylessigsäure.

α-Ureido-allylmalonsäure-diäthylester $C_{11}H_{18}O_5N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. F: 174° (LOCQUIN, CERCHEZ, *Bl.* [4] **43**, 932).

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***Aminoderivate der 2-Methyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_7H_{10}O_4 = HO_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4-Diäthylamino-2-methyl-buten-(1)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{15}H_{27}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Diäthylamin auf α.α'-Dibrom-β-methyl-adipinsäure-diäthylester unter anfänglichem Erwärmen (v. BRAUN, LEISTNER, MÜNCH, *B.* **59**, 1955). — Öl. Kp_{16}: 160°.

2. ***Aminoderivate der Penten-(4)-dicarbonsäure-(2.2)*** $C_7H_{10}O_4 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

1-Amino-penten-(4)-dicarbonsäure-(2.2), Aminomethyl-allyl-malonsäure $C_7H_{11}O_4N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol 32%iger Formaldehyd-Lösung auf 2 Mol Allylmalonsäure und 1 Mol konz. Ammoniak (MANNICH, SUTTER, *B.* **58**, 1328). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aceton. — Die wäßr. Lösung reagiert sauer und entwickelt beim Kochen basische Dämpfe.

[Methylamino-methyl]-allyl-malonsäure $C_8H_{13}O_4N = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol 32%iger Formaldehyd-Lösung auf 2 Mol Allylmalonsäure und 1 Mol 40%iger Methylamin-Lösung unter Kühlung (MANNICH, SUTTER, *B.* **58**, 1328). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 134° (Zers.). Löst sich in 30 Tln. heißem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Entwickelt beim Kochen mit Natronlauge basische Dämpfe. Die wäßr. Lösung gibt bei allmählichem Hinzufügen einer 10%igen Lösung von Brom in Chloroform das Hydrobromid des δ-Brom-α-[methylamino-methyl]-γ-valerolactons $\begin{array}{l}CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot HC\text{——}CH_2\\ \quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot O\cdot CH\cdot CH_2Br\end{array}$ (Syst. Nr. 2643); reagiert analog mit Jod in Chloroform. Liefert bei längerem Aufbewahren mit 60%iger Bromwasserstoffsäure im verschlossenen Gefäß α-[Methylamino-methyl]-γ-valerolacton-

α-carbonsäure-hydrobromid (Syst. Nr. 2647) und wenig α-[Methylamino-methyl]-γ-valerolacton-hydrobromid (Syst. Nr. 2643).

[Dimethylamino-methyl]-allyl-malonsäure $C_9H_{15}O_4N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Formaldehyd auf eine konz. Lösung von 2 Mol Allyl-malonsäure und 1 Mol Dimethylamin (MANNICH, GANZ, *B.* **55**, 3493). — Tafeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 85° (Zers.) (M., G.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (M., G.). — Zersetzt sich bei Sommertemperatur innerhalb 2—3 Tagen (M., G.). Die mit Natronlauge neutralisierte wäßrige Lösung liefert beim Kochen unter wiederholtem Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure Dimethylamin und α-Allyl-acrylsäure (M., G.). Die wäßr. Lösung gibt beim Zutropfen einer 10%igen Lösung von Brom in Chloroform α-[Dimethylamino-methyl]-δ-brom-γ-valerolacton-hydrobromid (Syst. Nr. 2643), beim Aufbewahren in 60%iger Bromwasserstoffsäure und nachfolgenden Erwärmen α-[Dimethylamino-methyl]-γ-valerolacton-hydrobromid (M., SUTTER, *B.* **58**, 1332). — Gibt ein schwer lösliches Chloroplatinat (M., G.).

4. Aminoderivate der Hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.6) $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

6-Dimethylamino-hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester, Dimethylgranatensäure-dimethylester $C_{12}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ (H 500). Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, BOMMER, *A.* **422**, 27.

3. Aminoderivate der Tricarbonsäuren.

Aminoderivate der Propan-tricarbonsäure-(1.2.2) $C_6H_8O_6 = CH_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

3-Dimethylamino-propan-tricarbonsäure-(1.2.2) $C_8H_{13}O_6N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Formaldehyd auf 3 Mol Äthan-tricarbonsäure-(1.1.2) und 1 Mol Dimethylamin in Wasser unter Kühlung (MANNICH, GANZ, *B.* **55**, 3502). — Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: ca. 135° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Die wäßr. Lösung liefert beim Kochen 3-Dimethylamino-propan-dicarbonsäure-(1.2) (S. 912).

4. Aminoderivate der Tetracarbonsäuren.

1. Aminoderivate der Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) $C_6H_6O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$.

1-Amino-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) $C_6H_7O_8N = (HO_2C)_2C(NH_2) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Tetrakaliumsalz entsteht beim Kochen von 1-Amino-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester mit 10%iger wäßriger Kalilauge (PHILIPPI, SEKA, *M.* **45**, 279). — $K_4C_6H_3O_8N + 8H_2O$. Krystalle. Verliert beim Erwärmen auf 110° im Vakuum 3 Mol Wasser.

2. Aminoderivate der Dodecan-tetracarbonsäure-(1.4.8.12) $C_{16}H_{26}O_8 = HO_2C \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$.

1.5.9-Tris-bromamino-dodecan-tetracarbonsäure-1.4.8.12 (?) $C_{16}H_{26}O_8N_3Br_3 = HO_2C \cdot CH(NHBr) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(NHBr) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(NHBr) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Erhitzen von entfettetem Roßhaar mit 1%iger Salzsäure im Autoklaven auf 180°, Extrahieren mit Chloroform und Behandeln des in Wasser unlöslichen, sirupösen Anteils des Chloroform-Extrakts mit Brom in essigsaurer Lösung (SSADIKOW, *Bio. Z.* **143**, 504, 509). — $Cu_2C_{16}H_{22}O_8N_3Br_3 + 2H_2O$. Brauner, hygroskopischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Trocknen bei 105°.

H. Amino-oxy-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_3H_6O_3$.

1. ***Aminoderivate der 1-Oxy-äthan-carbonsäure-(1)*** $C_3H_6O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

2-Amino-1-oxy-äthan-carbonsäure-(1), β-Amino-α-oxy-propionsäure, β-Aminomilchsäure, dl-Isoserin $C_3H_7O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 503). F: ca. 242° (Zers.) (TOMITA, *H.* **158**, 50). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester (T). — Bestimmung durch konduktometrische Titration mit Natronlauge: WIDMARK, LARSSON, *Bio. Z.* **140**, 287.

β-Methylamino-α-oxy-propionsäure, N-Methyl-isoserin $C_4H_9O_3N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von [Methylamino-methyl]-tartronsäure mit Wasser (MANNICH, BAUROTH, *B.* **55**, 3507). — $C_4H_9O_3N + HCl$. Krystalle (aus Methanol). F: 155—156°.

β-Dimethylamino-α-oxy-propionsäure, N.N-Dimethyl-isoserin $C_5H_{11}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von C-[Dimethylamino-methyl]-tartronsäure mit Wasser, neben anderen Produkten (MANNICH, BAUROTH, *B.* **55**, 3507). — $C_5H_{11}O_3N + HCl$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 145—146°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aceton.

Inakt. Leucyl-isoserin $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (H 504). Scheinbare Dissoziationskonstanten bei 20° k_s: $6,2\times 10^{-9}$; k_b: $1,3\times 10^{-11}$ (potentiometrisch in Natriumchlorid-Lösung bestimmt) (TILLMANS, HIRSCH, STRACHE, *Bio. Z.* **199**, 404, 411).

Inakt. β-Amino-α-mercapto-propionsäure, inakt. Isocystein $C_3H_7O_2SN = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(SH)\cdot CO_2H$ (H 505). Über eine Kohlenoxyd-Eisen(II)-Komplexverbindung vgl. CREMER, *Bio. Z.* **206**, 234.

Inakt. Bis-[β-amino-α-carboxy-äthyl]-disulfid, inakt. β.β'-Diamino-α.α'-dicarboxy-diäthyldisulfid, inakt. Isocystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = [H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot S-]_2$ (H 505). Abspaltung von Schwefel unter verschiedenen Bedingungen: BRAND, SANDBERG, *J. biol. Chem.* **70**, 383. [GAEDE]

2. ***Aminoderivate der 2-Oxy-äthan-carbonsäure-(1)*** $C_3H_6O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Amino-2-oxy-äthan-carbonsäure-(1), α-Amino-β-oxy-propionsäure, Serin $C_3H_7O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***In wäßriger Lösung rechtsdrehende α-Amino-β-oxy-propionsäure, d(+)-Serin*** (H 505). Zur Konfiguration vgl. KARRER, *Helv.* **6**, 957. — *B.* Entsteht neben der dl-Verbindung bei der Spaltung des Brucinsalzes des Salicyliden-dl-serins (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 290).

Methylester $C_4H_9O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d(+)-Serin durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (KARRER, *Helv.* **6**, 958). — Die Eigenschaften entsprechen denen des [l(—)-Serin]-methylesters (H **4**, 506).

d(+)-Bis-[β-amino-β-carboxy-äthyl]-disulfid, d(+)-β.β'-Diamino-β.β'-dicarboxy-diäthyldisulfid, d(+)-Cystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = [HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. Wirkung auf das Pflanzenwachstum: MACHT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **36**, 248; *C.* **1929** II, 3033.

b) ***In wäßriger Lösung linksdrehende α-Amino-β-oxy-propionsäure, l(—)-Serin*** $C_3H_7O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 505; E I 544). Zur Konfiguration und zur Bezeichnung als l(—)-Serin vgl. WOHL, SCHELLENBERG, *B.* **55**, 1406; KARRER, SCHNEIDER, *Helv.* **13** [1930], 1282. — *V.* Im Preßsaft der Luzerne (VICKERY, *J. biol. Chem.* **65**, 659). Im Ochsenhirn (SHIMIZU, *Bio. Z.* **117**, 262). — *B.* Über die Bildung von l(—)-Serin bei der Hydrolyse von Proteinen vgl. H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 422. — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser) (S. POSTERNAK, TH. POSTERNAK, *C. r.* **185**, 616). Optische Eigenschaften der Krystalle: KEENAN, *J. biol.*

Chem. **62**, 168, 172. Ultraviolett-Absorptionsspektrum: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **176**, 257. Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° (ermittelt durch potentiometrische Titration) k_S: $7,08 \times 10^{-10}$; k_b: $1,62 \times 10^{-12}$ (KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **81**, 239, 247). — Einfluß auf die im tierischen Stoffwechsel stattfindenden Acetylierungsvorgänge: HARROW, POWER, SHERWIN, *Ber. Physiol.* **40**, 787; *C.* **1927** II, 2207. — Beim Eintragen von 4-Nitro-benzoylchlorid in eine siedende sodaalkalische Lösung entsteht vorübergehend eine bräunliche bis blauviolette Färbung, die bei raschem Abkühlen etwas länger bestehen bleibt; Zusatz von $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_4$ oder Natriumsulfid verhindert diese für Serin nicht spezifische Farbreaktion (WASER, BRAUCHLI, *Helv.* **7**, 757). Zur Bestimmung nach VAN SLYKE vgl. GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665. Alkalimetrische Titration in alkoh. Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein oder Thymolphthalein als Indikator: WALDSCHMIDT-LEITZ, SCHÄFFNER, GRASSMANN, *H.* **156**, 89. Bestimmung durch Titration mit alkoh. Salzsäure in Aceton bei Gegenwart von Naphthylrot als Indikator: LINDERSTRØM-LANG, *H.* **173**, 49. Bestimmung in Serum: MYTTENAERE, BESSEMANS, *C. r. Soc. Biol.* **87**, 800; *C.* **1923** II, 511.

[l-Seryl]-l-asparaginsäure $C_7H_{12}O_6N_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Wurde aus den Hydrolysenprodukten von α-Lactotyrin isoliert (POSTERNAK, *C. r.* **184**, 307).

Akt. β-Dimethylamino-α-oxy-propionsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-[β-oxy-α-carboxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Ammoniumbase des l-Serinbetains $C_6H_{15}O_4N$ = $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus l-Serin und Dimethylsulfat in barytalkalischer Lösung (ACKERMANN, KUTSCHER, *Z. Biol.* **72**, 178, 179; *C.* **1921** I, 543). — $C_6H_{14}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 211—212°. 100 cm^3 der bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 12,05 g.

Akt. N-[α-Oxo-propionyl]-[α-amino-β-oxy-propionsäure], N-Pyruvyl-l-serin $C_6H_9O_5N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Wurde aus den Hydrolysenprodukten von α-Lactotyrin isoliert (POSTERNAK, *C. r.* **184**, 307).

[l-Leucyl]-l-serin oder **[l-Seryl]-l-leucin** $C_9H_{18}O_4N_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$ oder $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 7-tägiger Einw. von 70%iger Schwefelsäure auf Schweineborsten bei 37° (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **132**, 9). — Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —44,3° (Wasser). — Bei der vollständigen Hydrolyse mit 25%iger Schwefelsäure erhält man l(—)-Leucin und l(—)-Serin. — Gibt schwache Biuretreaktion.

[l-Isoleucyl]-l-serin $C_9H_{18}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Wurde aus den Hydrolysenprodukten von α-Lactotyrin isoliert (POSTERNAK, *C. r.* **184**, 307).

Pyruvyl-l-seryl-l-serin $C_9H_{14}O_7N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Wurde aus den Hydrolysenprodukten von α-Lactotyrin isoliert (POSTERNAK, *C. r.* **184**, 307).

Di-l-seryl-l-serin $C_9H_{17}O_7N_3$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Wurde aus den Hydrolysenprodukten von α-Lactotyrin isoliert (POSTERNAK, *C. r.* **184**, 307).

Pyruvyl-di-l-seryl-l-serin $C_{12}H_{19}O_9N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot [NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Wurde aus den Hydrolysenprodukten von α-Lactotyrin isoliert (POSTERNAK, *C. r.* **184**, 307).

Tri-l-seryl-l-serin $C_{12}H_{22}O_9N_4$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot [NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO]_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Wurde aus den Hydrolysenprodukten von α-Lactotyrin isoliert (POSTERNAK, *C. r.* **184**, 307).

Rechtsdrehende [1] **α-Amino-β-mercapto-propionsäure, l(+)-Cystein** $C_3H_7O_2NS$ = $HS \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 506; E I 544).

Vorkommen, Bildung, Darstellung, Reinigung.

V. Cystein kommt frei oder nicht-proteinartig gebunden in reifen grünen Erbsen vor (KOZLOWSKI, *Biochem. J.* **20**, 1347). Findet sich frei in der Niere (BIERICH, KALLE, *H.* **175**, 292). Über das Vorkommen von Cystein in der Linse des menschlichen Auges vgl. SHOJI, *Ber. Physiol.* **40**, 636; *C.* **1927** II, 1978; in tierischen Geweben und in menschlichen Tumoren vgl. B., KA., *H.* **175**, 293. — *B.* l(+)-Cystein ist im Gegensatz zu älteren Angaben (H 4, 506)

[1]) Die H 506 und E I 544 angegebene irrtümliche Bezeichnung als linksdrehende β-Mercapto-α-amino-propionsäure stützt sich auf eine Angabe von BAUMANN (*H.* **8** [1883/84], 303), der vermutlich ein durch das stark linksdrehende Cystin verunreinigtes Präparat untersucht hat.

ein primäres Spaltprodukt der Proteine; es entsteht nicht erst während der Hydrolyse aus l(−)-Cystin, sondern geht im Gegenteil bei länger dauernder Hydrolyse unter Luftzutritt in l(−)-Cystin über (OKUDA, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 277; *C.* **1926** II, 2728). Am besten erhält man Cystein bei 3- bis 5-stdg. Hydrolyse von Proteinen im Kohlendioxydstrom (O., *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 278). Cystein-Gehalt von Gewebsproteinen: OKUDA, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 278; **5**, 247; *C.* **1926** II, 2728; **1929** II, 2904. — Zur Bildung aus l(−)-Cystin durch Reduktion mit Zinn in salzsaurer Lösung oder mit Sulfiten und Sulfiden (H 506) vgl. ANDREWS, *J. biol. Chem.* **69**, 210. Ferner erhält man l(+)-Cystein aus l(−)-Cystin bei der Behandlung mit Natriumcyanid (MAUTHNER, *H.* **78** [1912], 32; SULLIVAN, *Abstr. Bacteriol.* **9** [1926], 37; *Publ. Health Rep.* **41** [1926], 1042), bei der Elektrolyse in salzsaurer Lösung (A., *J. biol. Chem.* **69**, 213) sowie bei der Einw. von Bact. coli in synthetischem Medium, am besten unter anaeroben Bedingungen (HOSOYA, YAGI, *Ber. Physiol.* **38**, 885; *C.* **1927** I, 3011; Y., Ho., *Ber. Physiol.* **40**, 731; *C.* **1927** II, 1971). — Zur Darstellung durch Reduktion von l-Cystin mit Zinn in salzsaurer Lösung (BAUMANN, *H.* **8** [1884], 300) vgl. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4** [1904], 504. — Die Reinigung von Cysteinhydrochlorid wird am besten erzielt durch wiederholtes Behandeln mit reinem Aceton (WARBURG, *Bio. Z.* **187**, 257; SCHERING-KAHLBAUM A.G., D. R. P. 472822; *C.* **1929** I, 2921; *Frdl.* **16**, 2831). Bei der Reinigung durch Umkrystallisieren von Cysteinhydrochlorid aus Alkohol (WARBURG, SAKUMA, *Pflügers Arch. Physiol.* **200** [1923], 204; SAKUMA, *Bio. Z.* **142**, 74; TODA, *Bio. Z.* **172**, 35) oder durch Behandeln von Rohcystein in alkal. Lösung mit Alkalisulfid in Quarzgefäßen (W., S.; S.; HARRISON, *Biochem. J.* **18**, 1010) ist die Ausbeute an reinem eisenfreiem Cystein sehr gering.

Physikalische Eigenschaften.

Cystein ist unlöslich in Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **55**, 675). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **178**, 160. $[\alpha]_D^{20}$: +9,7° (ANDREWS, *J. biol. Chem.* **69**, 214). Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 30° (ermittelt durch potentiometrische Titration) k_{S_1}: $6,6\times10^{-9}$ bis $7,25\times10^{-9}$; k_{S_2}: $4,6\times10^{-11}$ bis $5,3\times10^{-11}$; k_b: $7,23\times10^{-13}$ bis $9,1\times10^{-13}$ (CANNAN, KNIGHT, *Biochem. J.* **21**, 1389; *Landolt-Börnst.* E II, 1096; vgl. a. PIRIE, PINHEY, *J. biol. Chem.* **84**, 329). Versuche zur Bestimmung des „Oxydations-Reduktionspotentials" des Systems Cystein-Cystin unter verschiedenen Bedingungen: DIXON, QUASTEL, *Soc.* **123**, 2947; KENDALL, NORD, *J. biol. Chem.* **69**, 299; KE., LOEWEN, *Biochem. J.* **22**, 669; D., TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **21**, 850; HARRISON, QU., *Biochem. J.* **22**, 686; MICHAELIS, FLEXNER, *Naturwiss.* **16**, 688; *J. biol. Chem.* **79**, 702. Ausführliche Angaben und Kritik s. bei L. MICHAELIS, Oxydations-Reduktions-Potentiale [Berlin 1929], S. 98ff., 111ff., 119ff. — Das Hydrochlorid beschleunigt die Zersetzung der Jodantiseptica (z. B. Jodoform, Jodol, Aristol) in wäßr. Suspension oder in Lösungen in Äther oder Schwefelkohlenstoff in diffusem Licht bei 37° (CHARGAFF, *Bio. Z.* **215**, 71).

Chemisches Verhalten.

Die Geschwindigkeit der Oxydation von Cystein zu Cystin durch Sauerstoff in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nimmt mit zunehmender Reinigung ab und beträgt bei weitgehend gereinigten Präparaten nur $^1/_{250}$ bis $^1/_{100}$ derjenigen früher untersuchter Proben; die als Autoxydation beschriebene Erscheinung ist zum weitaus größten Teil eine Oxydationskatalyse durch metallische Verunreinigungen (WARBURG, SAKUMA, *Pflügers Arch. Physiol.* **200**, 203; *C.* **1923** III, 1290; S., *Bio. Z.* **142**, 68; W., *B.* **58**, 1009; HARRISON, *Biochem. J.* **18**, 1012). Die in metallfreien Cystein-Präparaten verbleibende wirkliche Autoxydation ist nur gering und wird durch Blausäure nicht gehemmt (W., S., *Pflügers Arch. Physiol.* **200**, 205; S., *Bio. Z.* **142**, 75; H., *Biochem. J.* **18**, 1013, 1015; GERVE, *J. biol. Chem.* **92** [1931], 404). Geschwindigkeit der Oxydation von gewöhnlichem und von metallfreiem Cystein bei p_H-Werten von 6,8—9,0 und 20° bzw. 25°: W., NEGELEIN, *Bio. Z.* **113**, 275; DIXON, TUNNICLIFFE, *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 289; *C.* **1923** III, 610; W., S., *Pflügers Arch. Physiol.* **200**, 205; S., *Bio. Z.* **142**, 75; H., *Biochem. J.* **18**, 1012. Die Sauerstoffaufnahme von anscheinend nicht-eisenfreiem Cystein wird durch ultraviolettes Licht nur wenig beschleunigt (HARRIS, *Biochem. J.* **20**, 291). Die Oxydation von gereinigtem Cystein wird durch geringe Mengen Eisen(II)-salz oder Eisen(III)-salz und durch Hämatin in neutraler oder schwach alkalischer Lösung (WARBURG, SAKUMA, *Pflügers Arch. Physiol.* **200**, 206; S., *Bio. Z.* **142**, 69, 77; W., *B.* **58**, 1009; HARRISON, *Biochem. J.* **18**, 1013), sowie durch Kupfer- und Mangansalze in schwach alkalischer Lösung (W., S., *Pflügers Arch. Physiol.* **200**, 206; TODA, *Bio. Z.* **172**, 21; W., *Bio. Z.* **187**, 256, 267) beschleunigt. Über den Mechanismus der durch Eisensalze bewirkten katalytischen Oxydation von Cystein vgl. MICHAELIS, *J. biol. Chem.* **84**, 779, 783. Blausäure und Äthylcarbylamin hemmen die katalytische Wirkung der Eisen- und Kupfer-Ionen auf die Cystein-Oxydation (W., S., *Pflügers Arch. Physiol.* **200**, 203; S., *Bio. Z.* **142**, 69, 72; W., *B.* **58**, 1009; TODA, *Bio. Z.* **172**, 20); Blausäure hat aber kaum Einfluß auf die

katalytische Wirkung der Mangan-Ionen (W., *Bio. Z.* **231** [1931], 495; **233** [1931], 245). Pyrophosphat hemmt die Wirkung von Eisen- und Mangansalzen auf die Cystein-Oxydation, nicht aber die katalytische Wirkung der Kupfersalze (W., S., *Pflügers Arch. Physiol.* **200**, 204; S., *Bio. Z.* **142**, 71; W., *Bio. Z.* **187**, 256). Über den Einfluß von Kohlenoxyd auf die durch Eisensalz katalysierte Cystein-Oxydation vgl. DIXON, *Biochem. J.* **22**, 902; CREMER, *Bio. Z.* **201**, 490; **206**, 237; W., *Bio. Z.* **231** [1931], 494. Nachweis und Bestimmung von sehr geringen Mengen Eisen, Kupfer und Mangan mit Hilfe der katalytischen Cystein-Oxydation: W., S., *Pflügers Arch. Physiol.* **200**, 206; S., *Bio. Z.* **142**, 76; W., *Bio. Z.* **187**, 256, 263, 267.

Die Oxydation von Cystein durch Sauerstoff wird auch beschleunigt durch metallisches Quecksilber (nicht durch Quecksilber-Ionen), Platin (am besten Platinschwarz) und in geringerem Maße durch auf Platin niedergeschlagenes Gold (MICHAELIS, BARRON, *J. biol. Chem.* **81**, 29, 35). Bei der Oxydation in Gegenwart von Quecksilber entsteht kein Cystin, sondern eine stabile Verbindung zwischen Metall und Cystein, wobei Wasserstoff frei wird (B., FLEXNER, M., *J. biol. Chem.* **81**, 749). Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme von Cystein in Gegenwart von Quecksilber im p_H-Bereich von 1,0 bis 14,4 bei 25°: M., B., *J. biol. Chem.* **81**, 30, 31, 32; in Gegenwart von platiniertem Platin im p_H-Bereich von 1,0 bis 13,8: M., B., *J. biol. Chem.* **81**, 34, 35. Das Maximum der Sauerstoffaufnahme liegt sowohl in Gegenwart von metallischem Quecksilber wie in Gegenwart von platiniertem Platin bei p_H 12,8 (M., B., *J. biol. Chem.* **81**, 30, 34). Hohe Konzentrationen an Metallsalz hemmen die Oxydationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Quecksilber (M., B., *J. biol. Chem.* **81**, 33). 0,01 m-Kaliumcyanid hemmt bei optimalem p_H die katalytische Wirkung von platiniertem Platin stark, hat aber keinen Einfluß auf die Quecksilber-Katalyse (M., B., *J. biol. Chem.* **81**, 37). Reine metallfreie Dithiodiglykolsäure und S.S-Glutathion beschleunigen die Oxydation von Cystein durch Sauerstoff bei p_H 7,4 bzw. 7,6; die katalytische Wirkung der Dithiodiglykolsäure wird durch Blausäure nicht verhindert (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1412; vgl. DIXON, TUNNICLIFFE, *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 289; *C.* **1923** III, 610). Geschwindigkeit der Oxydation von Cystein in Gegenwart von reiner Dithiodiglykolsäure und von Dithiodiglykolsäure + Kaliumcyanid: H., *Biochem. J.* **21**, 1412. — Schüttelt man wäßr. Cystein-Lösungen, in denen Blutkohle suspendiert ist, bei 40° mit Sauerstoff, so wird 6mal so viel Sauerstoff verbraucht, als für die Oxydation von Cystein zu Cystin nötig ist, und es entstehen als Endprodukte Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelsäure (WARBURG, NEGELEIN, *Bio. Z.* **113**, 276). Geschwindigkeit dieser Reaktion: W., N. Cystein wird durch Wasserstoffperoxyd augenblicklich zu Cystin dehydriert, ohne daß das Wasserstoffperoxyd unter Sauerstoffabspaltung zersetzt wird; Blausäure verhindert diese Reaktion nicht (ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* **199**, 336; *C.* **1923** III, 952).

Wie die aerobe Oxydation (S. 921) wird auch die anaerobe Oxydation von gereinigtem Cystein durch Methylenblau bei p_H 5,6—8,5 durch Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen stark beschleunigt und die katalytische Wirkung des Eisens durch Kaliumcyanid gehemmt (TODA, *Bio. Z.* **172**, 34; HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 339; MICHAELIS, BARRON, *J. biol. Chem.* **81**, 38). Über den Mechanismus der Dehydrierung von Cystein zu Cystin durch Methylenblau in Gegenwart von Eisen vgl. TODA; H., *Biochem. J.* **21**, 342. Noch stärker als Eisen-Ionen katalysieren Kupfer-Ionen die anaerobe Oxydation durch Methylenblau bei p_H 7,4—7,6 (H., *Biochem. J.* **21**, 339). Geschwindigkeit der Reduktion von Methylenblau durch gewöhnliches und durch gereinigtes Cystein in Abwesenheit und in Gegenwart von Eisen- oder Kupfer-Ionen bei p_H 5,6—8,4 und 25° bzw. 36°: DIXON, TUNNICLIFFE, *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 270; *C.* **1923** III, 610; H., *Biochem. J.* **21**, 339. Die Reduktion von Methylenblau durch gereinigtes Cystein wird auch beschleunigt durch metallisches Quecksilber oder platiniertes Platin (MICHAELIS, BARRON, *J. biol. Chem.* **81**, 39). In Gegenwart von Quecksilber entsteht wie bei der durch Quecksilber katalysierten aeroben Oxydation von Cystein eine komplexe Cystein-Quecksilber-Verbindung (B., FLEXNER, M., *J. biol. Chem.* **81**, 749). 0,01 m-Kaliumcyanid unterdrückt die durch platiniertes Platin beschleunigte Methylenblau-Reduktion durch Cystein vollständig, beeinflußt aber die durch Quecksilber katalysierte Methylenblau-Reduktion nicht (M., B., *J. biol. Chem.* **81**, 37, 38). Geschwindigkeit der Methylenblau-Reduktion durch Cystein in Gegenwart von Quecksilber in dem Bereich von p_H 1 bis 12 bei 22°: M., B., *J. biol. Chem.* **81**, 38. Die durch metallfreie Dithiodiglykolsäure beschleunigte anaerobe Oxydation durch Methylenblau wird durch Cyanid nicht gehemmt (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1408).

Cystein wird durch Dibromindophenol oxydiert (KENDALL, NORD, *J. biol. Chem.* **69**, 296), reagiert aber mit Indigocarmin erst nach Aktivierung mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxyd oder Natriumdisulfid (K., N., *J. biol. Chem.* **69**, 297; K., LOEWEN, *Biochem. J.* **22**, 651, 672; vgl. dagegen DIXON, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **21**, 845). Cystein verwandelt Methämoglobin in Oxyhämoglobin und reduziert Oxyhämoglobin zu Hämoglobin (HOLDEN, *Biochem. J.* **19**, 728). Eine etwa 0,1 n-Lösung reduziert „oxydiertes" Gewebeprotein (HOPKINS, *Biochem. J.* **19**, 801, 802). — Während der Oxydation von Cystein wird die Oxydation

von Natriumlactat zu Acetaldehyd und von β-oxy-buttersaurem Natrium zu acetessigsaurem Salz induziert (HARRISON, THURLOW, *Biochem. J.* **20**, 223, 226).

Reaktion mit salpetriger Säure bei 45°: SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **82**, 589. Über Reaktionen mit Quecksilber im p_H-Bereich von 2 bis 12 in Gegenwart von Sauerstoff vgl. BARRON, FLEXNER, MICHAELIS, *J. biol. Chem.* **81**, 748. Cystein löst sich in einer Phosphat- oder Borat-Puffer-Lösung von p_H 7—9 auf Zusatz von $^1/_3$ Mol Kobalt(II)-sulfat zu einem stark reduzierenden, schwach olivgrünen Kobalt(II)-cysteinsalz, das beim Schütteln mit Luft, Kaliumferricyanid oder organischen Farbstoffen sowie bei Reaktion mit Cystin bei p_H 9 unter Ausschluß von Sauerstoff in ein braunes komplexes Kobalt(II)-cystein-cystinsalz (s. bei Cystin) übergeht (M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 193, 197, 201; M., *J. biol. Chem.* **84**, 779). Analog bildet sich in schwach alkalischer Lösung ein farbloses, leicht lösliches Eisen(II)-cysteinsalz, das durch Luft in einen tiefvioletten, unbeständigen Eisen(II)-cystein-cystin-Komplex übergeführt wird; dieser zerfällt sehr leicht in Eisen(II)-salz und Cystin (M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 198; M., *J. biol. Chem.* **84**, 781, 783). Cystein gibt in einer Puffer-Lösung bei p_H 7,3—8,5 mit Nickelnitrat eine gegen Sauerstoff beständige bordeauxrote Färbung (M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 191). Reaktion mit Cyanamid bei p_H 3,0 bis 10,0: GLAUBACH, *Ar. Pth.* **117**, 257; *C.* **1927** II, 123. Schüttelt man Cystein mit Phenylglyoxylsäure in 30%igem Ammoniak, so entstehen α-Amino-phenylessigsäure und Cystin (KNOOP, OESTERLIN, *H.* **170**, 197). Mischt man Cystein und Hämin in Kohlenoxyd-Atmosphäre in Boratpuffer von p_H 9,5, so wird auf 1 Mol Hämin 1 Mol Kohlenoxyd absorbiert (CREMER, *Bio. Z.* **192**, 426).

Biochemisches Verhalten.

Bei der aeroben Oxydation von Cystein in Gegenwart von Milchperoxydase wird Nitrit oxydiert (THURLOW, *Biochem. J.* **19**, 182). Cystein verhindert die Oxydation von Nitrit durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase nicht (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 509, 510). Beim Abbau durch Bact. coli entstehen Schwefelwasserstoff und Spuren von Diäthylsulfid, bei Gegenwart bestimmter Zuckerarten und Aminosäuren außerdem noch Mercaptan (YAOI, *Ber. Physiol.* **39**, 133; *C.* **1927** II, 270). Einfluß von Cystein auf das Wachstum von Maiskeimlingen und auf die Zellteilung bei Paramaecien: HAMMETT, *Protopl.* **7** [1929], 303, 305, 306, 310. Über das Verhalten von Cystein im Tierkörper vgl. E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I, 2. Hälfte [Berlin und Leipzig 1930], S. 1286; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. 12 [Berlin 1930], S. 559ff.

Analytisches.

Farbreaktionen. Über Farbreaktionen mit Kupfer und Wismut s. bei den entsprechenden Salzen S. 924. Gibt mit Kaliumdichromat oder Kaliumchromat in saurer Lösung eine chromgelbe Färbung, die beim Alkalisieren mit Ammoniak in die gewöhnliche grüne Chrom(III)-salz-Färbung umschlägt (HARRIS, *Biochem. J.* **16**, 745). Fügt man Mangan(II)-sulfat zu Cystein und alkalisiert mit Ammoniak, so entsteht eine grüne Färbung, die bald verschwindet und beim Durchblasen von Luft wieder erscheint; Permanganat wird durch Cystein entfärbt; in ammoniakalischer Lösung gibt Cystein mit Permanganat eine rote Färbung, die beim Stehenlassen verschwindet, beim Lüften wieder erscheint (H., *Biochem. J.* **16**, 742, 743). Gibt mit Eisenchlorid und Ammoniak eine rotviolette Färbung (ANDREASCH, *J. Th.* **1884**, 76 Anm.; ARNOLD, *H.* **70** [1911], 317; H., *Biochem. J.* **16**, 739, 742), mit Kobaltacetat und Ammoniak eine dunkelgelbe, mit Nickelsulfat und Ammoniak eine orange Färbung (H., *Biochem. J.* **16**, 744). Über weitere Farbreaktionen mit Eisen, Kobalt und Nickel, die auf Komplexsalz-Bildung beruhen, s. S. 924. Beim Kochen mit 3.5-Dinitro-benzoesäure und Soda-Lösung entsteht eine intensiv rote Färbung (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **140**, 101). Mischt man 5 cm^3 einer höchstens 0,04%igen Lösung von Cystein in 0,1 n-Salzsäure mit 1—2 cm^3 einer 1%igen Lösung von Natriumcyanid in 0,8 n-Natronlauge und 1 cm^3 einer frisch bereiteten 0,5%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und fügt 5 cm^3 einer 10—20%igen Lösung von Na_2SO_3 in 0,5 n-Natronlauge zu, so entsteht nach $^1/_2$-stdg. Stehenlassen bei 20—25° eine rotbraune Färbung, die nach Zugabe von 1 cm^3 einer 2%igen Lösung von $Na_2S_2O_4$ in 0,5 n-Natronlauge in ein reineres Rot übergeht; diese Farbreaktion ist spezifisch für Cystein und wird von anderen SH-Verbindungen, auch von Glutathion, nicht gegeben (SULLIVAN, *Publ. Health Rep.* **41** [1926], 1040; **44**, 1421; *C.* **1929** II, 3041; S., HESS, *Publ. Health Rep.* **44**, 1599; *C.* **1929** II, 3042; vgl. a. HUNTER, EAGLES, *J. biol. Chem.* **72**, 170).

Bestimmung von Cystein durch Titration mit Jod in Gegenwart von Stärke oder Ermittlung des Titrationsendpunktes durch Tüpfeln mit Nitroprussidnatrium: BIERICH, KALLE, *H.* **175**, 115. In Abwesenheit von Cystin, Tyrosin, Histidin und Tryptophan kann Cystein durch Titration mit Bromat-Lösung in Gegenwart von Säure und Bromid bestimmt werden; zur Oxydation von 1 Mol Cystein zu Cysteinsäure sind 6 Atome Brom bzw. 1 Mol Kaliumbromat erforderlich (OKUDA, *J. Biochem. Tokyo* **5**, 204; *C.* **1926** I, 1462). In Amino-

säure-Gemischen läßt sich Cystein mit Jodat in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Jodid titrieren, wobei Luftzutritt zu vermeiden ist; der Jodverbrauch ist abhängig von der Temperatur; der Cystein-Gehalt muß nach einem empirischen Faktor berechnet werden (O., *J. Biochem. Tokyo* **5**, 207, 212, 222; *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 246; *C.* **1926** I, 1462; **1929** II, 2904). Bestimmung in Geweben und biologischen Flüssigkeiten nach der Jodatmethode: O., *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 287; *C.* **1927** II, 1495. Colorimetrische Bestimmung auf Grund der Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium: ABDERHALDEN, WERTHEIMER, *Pflügers Arch. Physiol.* **198** [1923], 123.

Salze und Komplexverbindungen des Cysteins.

$C_3H_7O_2NS + HCl$. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **178**, 160. — Kupfer(I)-Salz. *B.* Aus Kupfer(I)-jodid und Cystein in ammoniakalischer Lösung oder beim Zufügen von Cystein zu der alkal. Lösung des Kupfer(II)-Salzes (HARRIS, *Biochem. J.* **16**, 744). Unlöslich bei neutraler Reaktion, löslich in verd. Säuren und in Ammoniak. — Kupfer(II)-Salz. Blauschwarzer Niederschlag. Fast unlöslich bei neutraler oder schwach saurer Reaktion, löst sich beim Zufügen von Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe, wird beim Neutralisieren wieder ausgefällt und löst sich beim Ansäuern fast farblos (H., *Biochem. J.* **16**, 743). Beim Zufügen von Cystein zu der braunen alkalischen Lösung tritt Entfärbung ein infolge Bildung des Kupfer(I)-Salzes, beim Lüften entsteht wieder das braune Kupfer(II)-Salz (H., *Biochem. J.* **16**, 744). — Silbersalz. Gelb. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 392656; *C.* **1924** II, 888; *Frdl.* **14**, 1430). Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. Wirkt antiseptisch. Chlorionen fällen das Silber nicht. — Quecksilbersalze: Präparat von Harris. *B.* Durch Versetzen einer Cystein-Lösung mit der berechneten Menge einer Quecksilber(II)-Salz-Lösung (H., *Biochem. J.* **16**, 745). Unlöslich in Wasser, löslich in Cystein-Lösung. — Präparat von Bayer & Co. *B.* Durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine wäßr. Lösung von Cystein und Natriumcarbonat (BAYER & Co.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. Wirkt antiseptisch. — Wismut(III)-Salz. *B.* Beim Zufügen von Cystein zu einer ammoniakalischen Suspension von Wismuthydroxyd (HARRIS, *Biochem. J.* **16**, 746). Die ammoniakalische Lösung ist gelb. — Wismut-Natrium-Verbindung. *B.* Durch Sättigen einer mit Natriumcarbonat neutralisierten Cystein-Lösung mit Wismuthydrat (BiO·OH) in der Wärme (BAYER & Co.). Gelb. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton. Wirkt antiseptisch. Wird durch Schwefelammonium zersetzt. — Zinnsalz. Löslich in Ammoniak und in verd. Säuren. Wird im Gegensatz zu anderen Cysteinsalzen an der Luft nicht oxydiert (H., *Biochem. J.* **16**, 745).

Eisen(II)-cystein-Komplexsalz. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. CREMER, *Bio. Z.* **206**, 233; MICHAELIS, *J. biol. Chem.* **84**, 781. *B.* Durch Mischen von Cystein mit Eisen(II)-sulfat in alkal. Puffern (p_H 7 bis 9) unter Ausschluß von Sauerstoff (CR., *Bio. Z.* **194**, 231; **206**, 233; M., BARRON, *J. biol. Chem.* **83**, 199). Nur in Lösung erhalten. $[\alpha]_D$: $+3,66^0$ (Boratpuffer, p_H 9,5; $c = 41$) (CR., *Bio. Z.* **206**, 233). Wird durch Luftsauerstoff in ein tief violettes unbeständiges Eisen(II)-cystein-cystin-Komplexsalz übergeführt, das sofort Cystin abspaltet (M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 199). Nimmt bei p_H 9,5 und 20° innerhalb von 60 Min. auf 1 Atom Eisen 2 Mol Kohlenoxyd auf unter Bildung der nachfolgenden Komplexverbindung (CREMER, *Bio. Z.* **194**, 231; **206**, 229). — Kohlenoxyd-Eisen(II)-cystein-Komplexverbindung $[Fe(OH)_2 + 2CO + 2C_3H_7O_2NS]$(?) *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. Orangefarben (CR., *Bio. Z.* **194**, 231). Läßt sich aus seiner Lösung als orangerote Bleiverbindung ausfällen, die in trocknem Zustand nicht lichtempfindlich ist, sich in Weinsäure oder weinsauren Salzen löst und beim Belichten dieser Lösungen unter Kohlenoxyd-Abspaltung zersetzt wird (CR., *Bio. Z.* **206**, 232). Lichtabsorption: WARBURG, NEGELEIN, *Bio. Z.* **200**, 453; **202**, 226, 227; CR., *Bio. Z.* **206**, 230. Die spezifische Drehung einer frisch hergestellten Lösung steigt allmählich und hat nach 20 Stdn. den konstanten Wert $[\alpha]_D$: $+595^0$ (Boratpuffer von p_H 9,5; $c = 46$) (CR., *Bio. Z.* **206**, 234). Photochemische Dissoziation bei monochromatischer und polychromatischer Belichtung: CR., *Bio. Z.* **194**, 231; **206**, 230; W., N., *Bio. Z.* **200**, 414, 442; **204**, 496. — Kobalt(II)-cystein-Komplexsalz. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. MICHAELIS, BARRON, *J. biol. Chem.* **83**, 196; M., YAMAGUCHI, *J. biol. Chem.* **83**, 367; M., *J. biol. Chem.* **84**, 780. *B.* Analog dem entsprechenden Eisensalz (s. o.). Schwach olivgrün (M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 193). Potentiometrische Titration mit Kaliumferricyanid und Phenolindophenol: M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 203, 208. Sauerstoffaufnahme: M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 201. Wird durch Sauerstoff, Kaliumferricyanid oder organische Farbstoffe zu einer stabilen braunen Kobalt(II)-cystein-cystin-Komplexverbindung (S. 928) oxydiert (M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 193; M., *J. biol. Chem.* **84**, 779). Reduziert die Farbstoffe der Indophenol-Reihe, Methylenblau, Indigosulfonate und Phenosafranin momentan (M., B., *J. biol. Chem.* **83**, 194). Nimmt bei p_H 9,5 und 20° auf 1 Atom Kobalt 1 Mol Kohlenoxyd auf unter Bildung einer Kohlenoxyd-Kobalt(II)-cystein-Komplexverbindung (s. u.) (CREMER, *Bio. Z.* **206**, 236). — Kohlenoxyd-Kobalt(II)-

cystein-Komplexverbindung. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. Nur in Lösung erhalten. Die Lösung ist olivgrün (Cr., *Bio. Z.* **206**, 236). Lichtabsorption: Cr., *Bio. Z.* **206**, 236. Ist unter den Bedingungen, unter denen die entsprechende Eisenverbindung (S. 924) photochemisch dissoziiert, nicht lichtempfindlich und bewirkt keine meßbare Drehung des polarisierten Lichts (Cr., *Bio. Z.* **206**, 237).

l(—)-Bis-[β-amino-β-carboxy-äthyl]-disulfid, l(—)-β.β′-Diamino-β.β′-dicarboxy-diäthyldisulfid, l(—)-Cystin, natürliches Cystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2$ = $[HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ (H 507; E I 544). Zur Konfiguration vgl. Lutz, Jirgensons, *B.* **63** [1930], 456.

Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. In den Entzuckerungslaugen von Zuckerrüben (v. Lippmann, *B.* **57**, 257). Im wäßr. Extrakt von Heringseiern (Steudel, Takahashi, *A.* **131**, 104). Zur Ausscheidung im Harn bei Cystinurie vgl. Robson, *Biochem. J.* **23**, 140. Zum Vorkommen in Blasensteinen vgl. Lobstein, *J. Pharm. Chim.* [8] **6**, 158; *C.* **1927** II, 2406; Nicola, *Giorn. Farm. Chim.* **77**, Nr. 6, S. 8; *C.* **1928** II, 259; zum Vorkommen in Nierensteinen vgl. Gortner, Hoffman, *Ber. Physiol.* **37**, 764; *C.* **1927** I, 1967.

B. Über die Bildung von l(−)-Cystin bei der Hydrolyse von Proteinen sowie den Cystin-Gehalt verschiedener Proteine und proteinhaltiger Naturprodukte, insbesondere von Hornsubstanzen und tierischen Haaren vgl. E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 571. Bei länger dauernder Hydrolyse von Proteinen unter Luftzutritt entsteht l(−)-Cystin auch aus primär frei werdendem l(+)-Cystein (Okuda, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 277; *C.* **1926** II, 2728). Über die Bildung aus l(+)-Cystein durch Oxydation mit Sauerstoff in Gegenwart von Schwermetallsalzen s. bei l(+)-Cystein, S. 921. l(−)-Cystin entsteht ferner aus l(+)-Cystein bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (Abderhalden, Wertheimer, *Pflügers Arch. Physiol.* **199**, 336; *C.* **1923** III, 952) sowie beim Schütteln mit Phenylglyoxylsäure in 30%igem Ammoniak (Knoop, Oesterlin, *H.* **170**, 197). — Zur *Darstellung* aus Wolle sowie Menschen- und Pferdehaaren durch Hydrolyse mit Salzsäure vgl. Thompson, Merrill, *Am. Soc.* **43**, 2688; Schmidt, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **19**, 50; *C.* **1922** I, 1277; Hoffman, Gortner, *Am. Soc.* **44**, 346; Shiple, Sherwin, *J. biol. Chem.* **55**, 671; Okabe, *J. Biochem. Tokyo* **8**, 453; *C.* **1928** I, 2803; Küster, Irion, *H.* **184**, 233. Durch Säurehydrolyse gewonnenes l(−)-Cystin dürfte nach Gortner, Hoffman (*J. biol. Chem.* **72**, 448) stets durch inaktives Cystin verunreinigt sein; ein aus einem Nierenstein dargestelltes Präparat zeigte eine um etwa 20° höhere Drehung als andere Proben.

Physikalische Eigenschaften.

Optische Eigenschaften der Krystalle: Keenan, *J. biol. Chem.* **62**, 165, 172. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: Marchlewski, Nowotnówna, *Bl.* [4] **39**, 163, 166; *Bl. Acad. polon.* [A] **1925**, 159; Abderhalden, Rossner, *H.* **176**, 160. 100 cm³ gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 20° 0,0168 g (Pfeiffer, Angern, *H.* **133**, 186), 0,0190 g (Hoffman, Gortner, *Am. Soc.* **44**, 357), bei Zimmertemperatur 0,0109 g (Blix, *H.* **178**, 114), bei 40° 0,036 g l(−)-Cystin (Warburg, Negelein, *Bio. Z.* **113**, 283). Löslichkeit bei 0° in 0,046 m-Natriumchlorid-Lösung bei p_H 1,6—9,1, in 0,046 m-Ammoniumchlorid-Lösung bei p_H 1,6—8,9, in 0,05—2,05 m-Natriumchlorid-, Natriumsulfat-, Ammoniumchlorid-, Ammoniumsulfat- und Ammoniumacetat-Lösung bei p_H 4,8: Okabe, *J. Biochem. Tokyo* **8**, 444. Über den Einfluß von anorganischen Salzen auf die Löslichkeit von l(−)-Cystin in Wasser vgl. a. Blix, *H.* **178**, 115. Löslichkeit in 0,05 m-Natriumchlorid-Lösung bei p_H 4,8 bei Temperaturen zwischen 0° und 20°: O., *J. Biochem. Tokyo* **8**, 451. Löslichkeit bei 25° im p_H-Bereich von 0,83 bis 9,85: Sano, *Bio. Z.* **168**, 28. Löslichkeit von Cystinpräparaten verschiedener optischer Aktivität in Wasser bei p_H etwa 6 und 25°: Andrews, DeBeer, *J. phys. Chem.* **32**, 1032, 1034. Löslichkeit in 0,05 Mol Ammoniumchlorid enthaltendem 6,25—50%igem Alkohol bei 0°: O., *J. Biochem. Tokyo* **8**, 450. Über die Löslichkeit im Harn vgl. Blix, *H.* **178**, 109. Wird aus der gesättigten wäßrigen Lösung durch Ammoniumsulfat in 67,3%iger Ausbeute ausgesalzen (Pfeiffer, Angern, *H.* **133**, 189). Dithiodiglykolsäure sowie S.S-Glutathion verhindern die Ausfällung von Cystin (Harrison, *Biochem. J.* **21**, 1411, 1412). — Adsorption aus wäßr. Lösung an Blutkohle: W., N., *Bio. Z.* **113**, 263.

Ein aus einem Nierenstein dargestelltes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{25}$: —242,6° (Gortner, Hoffman, *J. biol. Chem.* **72**, 434, 448. An durch Säurehydrolyse aus Proteinen gewonnenen Präparaten wurden folgende Drehungswerte gefunden: $[\alpha]_D$: —219,7° (0,1 n-Salzsäure) (Bergmann, Zervas, *H.* **152**, 288); $[\alpha]_D^{25}$: —222,4° (0,5 n-Salzsäure; c = 2), —215,5° (1 n-Salzsäure; c = 2) (Andrews, *J. biol. Chem.* **65**, 150); $[\alpha]_D$: —228° (1 n-Salzsäure; c = 0,07) (Sakuma, *Bio. Z.* **142**, 75); $[\alpha]_D^{20}$: —211,4° (1 n-Salzsäure; c = 1) (Vickery, Leavenworth, *J. biol. Chem.* **83**, 529). Abhängigkeit der Drehung von den Konzentrationen der Salzsäure und des Cystins: A., *J. biol. Chem.* **65**, 150; vgl. Magnus-Levy, *Bio. Z.* **156**, 150. Optische

Drehung von Cystin in verd. Phosphorsäure, Pikrinsäure, Trichloressigsäure und Sulfosalicylsäure bei Abwesenheit und Gegenwart von Salzen dieser Säuren sowie in Natriumchlorid enthaltender Salzsäure: A., *J. biol. Chem.* **65**, 151. Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25° k_{s_1}: $1,4\times10^{-8}$; k_{s_2}: $1,4\times10^{-10}$; k_{b_1}: $1,8\times10^{-12}$; k_{b_2}: $4,5\times10^{-13}$ (ermittelt durch Löslichkeitsmessungen bei verschiedenem p_H) (SANO, *Bio. Z.* **168**, 32); bei 30° k_{s_1}: $3,3\times10^{-8}$; k_{s_2}: $9,6\times10^{-10}$; k_{b_1}: 5×10^{-13}; k_{b_2}: $<1,5\times10^{-13}$ (ermittelt durch potentiometrische Titration) (CANNAN, KNIGHT, *Biochem. J.* **21**, 1389; *Landolt-Börnst.* E II, 1096; vgl. PIRIE, PINHEY, *J. biol. Chem.* **84**, 329). Isoelektrischer Punkt: p_H ca. 4 (ber. aus der Löslichkeit) (SANO, *Bio. Z.* **168**, 27). — Über Versuche zur Bestimmung des Oxydations-Reduktions-Potentials beim System Cystein-Cystin vgl. die bei l(+)-Cystein (S. 921) angeführte Literatur.

Wirkung von Cystin auf die Reduktion von Silber- und Goldsalzen in Gegenwart und Abwesenheit von Gelatine: STEIGMANN, *Koll.-Z.* **41**, 276; **48**, 194; *C.* **1927** I, 2582; **1929** II, 975; *Phot. Ind.* **26**, 575, 1171; *C.* **1928** II, 315; **1929** I, 962. Einfluß auf die Geschwindigkeit der Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Glucose und auf Fructose in verdünnter wäßriger Lösung bei p_H 10 und 30° in Stickstoff-Atmosphäre: ORT, BOLLMAN, *Am. Soc.* **49**, 806; O., *Am. Soc.* **50**, 421.

Chemisches Verhalten.

l(—)-Cystin geht bei längerem Kochen mit 20%iger Salzsäure unter geringer Zersetzung in inakt. Cystin über (HOFFMAN, GORTNER, *Am. Soc.* **44**, 350). Über die Zersetzung beim Kochen mit 25%iger Salzsäure vgl. PLIMMER, LOWNDES, *Biochem. J.* **21**, 250. Bei der Oxydation von l(—)-Cystin in wäßr. Lösung durch Sauerstoff-Stickstoff-Gemische von verschiedener Zusammensetzung in Gegenwart von Blutkohle bei 40° entstehen Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelsäure (WARBURG, NEGELEIN, *Bio. Z.* **113**, 263—274; W., *B.* **58**, 1006). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen: W., N., *Bio. Z.* **113**, 265, 268, 273. Hemmung der Oxydation durch Sauerstoff in Gegenwart von Blutkohle durch Blausäure und Narkotica: W., *Bio. Z.* **119**, 157. Wird durch Einw. von Sauerstoff bei Gegenwart von Adrenalin in geringem Ausmaß unter Bildung von Ammoniak zersetzt (EDLBACHER, KRAUS, *H.* **178**, 240, 248). Über die Einw. von Sauerstoff auf Cystin in alkal. Lösung vgl. ANDREWS, *J. biol. Chem.* **65**, 161. Geschwindigkeit der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd und konz. Schwefelsäure bei 105—120°: KERP, *Arb. Gesundh.-Amt* **57**, 566; *C.* **1927** I, 1902.

Einw. von Hypochlorit auf Cystin und auf Gemische von Glycin und Cystin: WRIGHT, *Biochem. J.* **20**, 529, 530. Bei der Einw. von 3,3 Mol einer 1—3%igen wäßrigen Chlordioxyd-Lösung auf eine wäßr. Suspension von Cystin unter Kühlung entsteht Cysteinsäure (SCHMIDT, HAAS, SPERLING, *B.* **58**, 1400). Cystin wird durch Bromwasser oder durch Natriumbromid und Kaliumbromat in salzsaurer Lösung unter Verbrauch von 10 Atomen Brom zu Cysteinsäure oxydiert (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7** [1919], 69, 70; LIEBEN, MÜLLER, *Bio. Z.* **197**, 128; vgl. PLIMMER, PHILLIPS, *Biochem. J.* **18**, 315). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid in dicarbonat-alkalischer Lösung bei 37° finden außer der Oxydation zu Cysteinsäure noch Nebenreaktionen statt (BLUM, STRAUSS, *H.* **112**, 121). Oxydation mit Chromschwefelsäure: L., MOLNAR, *M.* **53/54**, 5. Reduktionsvermögen gegenüber alkal. Quecksilber(II)-jodid-Lösung: PÉNAU, TANRET, *C. r.* **189**, 714; gegenüber Kaliumferricyanid: HOLDEN, *Biochem. J.* **20**, 266. Oxydierende und reduzierende Eigenschaften im System Cystin-Cystein in Gegenwart und Abwesenheit von verschiedenen Zusätzen: KENDALL, NORD, *J. biol. Chem.* **69**, 295; K., LOEWEN, *Biochem. J.* **22**, 649, 669; vgl. dagegen DIXON, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **21**, 844. Cystin liefert mit Natriumcyanid Cystein (MAUTHNER, *H.* **78** [1912], 32; SULLIVAN, *Abstr. Bacteriol.* **9** [1926], 37; *Publ. Health Rep.* **41** [1926], 1042; vgl. a. PULEWKA, WINZER, *Ar. Pth.* **138**, 155; *C.* **1929** I, 2037).

Kocht man Cystin kurze Zeit mit 0,1 n-Natriumcarbonat-Lösung und fügt dann verd. Säure zu, so entstehen geringe Mengen Schwefelwasserstoff (BRAND, SANDBERG, *J. biol. Chem.* **70**, 383). Spaltet bei 24-stdg. Stehenlassen mit 1 n-Natronlauge und Bleiacetat bei Zimmertemperatur keinen Schwefel ab (BR., SA., *J. biol. Chem.* **70**, 383). Geschwindigkeit der Zersetzung und Racemisierung von l(—)-Cystin in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur und bei 25° in Abwesenheit und in Gegenwart von Bleisalz: ANDREWS, *J. biol. Chem.* **80**, 192, 196. Art und Geschwindigkeit der Spaltung beim Kochen mit Alkali- und Erdalkali-Laugen sowie Alkalicarbonat-Lösungen: GORTNER, SINCLAIR, *J. biol. Chem.* **83**, 682; PLIMMER, LOWNDES, *Biochem. J.* **21**, 252. Geschwindigkeit der Desaminierung bei 100° in alkal. Lösung bei Gegenwart von metallischem Kupfer, Kupferacetat, Zinkacetat, Bleiacetat, Dinatriumarsenat und Eisenchlorid: A., *J. biol. Chem.* **80**, 208. Reaktion mit salpetriger Säure bei 45°: SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **82**, 589. Reaktion mit Alkalisulfid: KÜSTER, IRION, *H.* **184**, 237; PULEWKA, WINZER, *Ar. Pth.* **138**, 154; *C.* **1929** I, 2037. Gibt mit 10%iger Quecksilber(II)-sulfat-Lösung in 5%iger Schwefelsäure einen in 20%iger Schwefelsäure unlöslichen Niederschlag (DEMIANOWSKI, *H.* **132**, 126). Beim Kochen der wäßr. Lösung mit Methylglyoxal werden Acetaldehyd, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak gebildet (NEUBERG, KOBEL, *Bio. Z.* **188**, 206). Liefert mit Benzaldehyd in barytalkalischer Lösung N.N'-Dibenzyliden-l-cystin, mit

Salicylaldehyd die entsprechende Salicylylidenverbindung (BERGMANN, ZERVAS, *H.* **152**, 288). Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzochinon und Toluchinon in Wasser: COOPER, NICHOLAS, *J. Soc. chem. Ind.* **46**, 60T; *C.* **1927** I, 2203; C., HAINES, *Biochem. J.* **22**, 320. Beim Behandeln mit Anhydropyridinschwefelsäure in Kaliumcarbonat-Lösung unter Kühlung entsteht eine Kalium-Cystin-Verbindung der l-Cystin-N.N'-disulfonsäure (S. 931) (BAUMGARTEN, *H.* **171**, 67). Zersetzung von Cystin beim Erhitzen mit Fischfleisch über 100°: ALMY, *Am. Soc.* **49**, 2540.

Biochemisches Verhalten und physiologische Wirkung.

l(—)-Cystin wird durch Bact. coli in synthetischem Medium unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen in l(+)-Cystein übergeführt (HOSOYA, YAGI, *Ber. Physiol.* **38**, 885; *C.* **1927** I, 3011; Y., Ho., *Ber. Physiol.* **40**, 731; *C.* **1927** II, 1971). Über den Abbau von l(—)-Cystin durch Proteus vulgaris und Bact. coli in Gegenwart und in Abwesenheit von Kohlenhydraten und anderen Aminosäuren vgl. KONDO, *Bio. Z.* **136**, 198. Einfluß auf das Wachstum von Bac. pyocyaneus und die Bildung von Pyocyanin: GORIS, LIOT, *C. r.* **174**, 577. Nitrifikation in Lehmböden: BATHAM, *Soil Sci.* **20**, 343; *C.* **1926** I, 1476. Spaltet unter der Einw. von Bodenbakterien Schwefel als elementaren Schwefel und als Sulfat ab (KLEIN, LIMBERGER, *Bio. Z.* **143**, 478). Verwertung durch Streptothrix und Sarcina aurantiaca: READER, *Biochem. J.* **21**, 905; durch Aspergillus niger: RIPPEL, *Bio. Z.* **165**, 474. Einfluß auf das Wachstum von Maiskeimlingen und auf die Zellteilung bei Paramaecien: HAMMETT, *Protopl.* **7** [1929], 303, 305, 306, 310. Über Cystinurie vgl. ROSENFELD, *Ergebn. Physiol.* **18**, 118; *Ber. Physiol.* **6**, 228; *C.* **1921** I, 969. Verhalten im Organismus des Kaninchens: LEWIS, ROOT, *J. biol. Chem.* **50**, 303; LE., UPDEGRAFF, MC GINTY, *J. biol. Chem.* **59**, 61. Nierenschädigende Wirkung beim Verfüttern an Ratten: COX, SMITHE, FISHBACK, *J. biol. Chem.* **82**, 96. Ausführliche Angaben über das Verhalten im Tierkörper und die physiologische Wirkung von l(—)-Cystin s. bei E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1286; H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 580. Über die entgiftende Wirkung von Cystin bei Cyanid-Vergiftungen vgl. VOEGTLIN, JOHNSON, DYER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **27**, 473; *C.* **1926** II, 1658. Einfluß auf die Hefegärung: ZELLER, *Bio. Z.* **176**, 135. Beschleunigende Wirkung auf die Spaltung von Harnstoff durch Urease aus Sojabohnen: ROCKWOOD, HUSA, *Am. Soc.* **45**, 2680; auf die Hydrolyse von Stärke durch Amylase: SHERMAN, CALDWELL, *Am. Soc.* **43**, 2472.

Analytisches.

Cystin gibt mit einem Gemisch von Wolframsäure, Phosphorsäure und wenig Molybdänsäure in verd. Salzsäure eine violette Färbung (REIF, *Bio. Z.* **161**, 131). Beim Kochen mit 3.5-Dinitro-benzoesäure und Soda-Lösung entsteht eine intensiv rote Färbung (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **140**, 101). Gibt mit einigen Tropfen 5%iger wäßriger Natrium-nitroprussid-Lösung und 10%iger Kaliumcyanid-Lösung je nach der Konzentration sofort oder nach einiger Zeit eine fuchsinrote Färbung (WALKER, *Biochem. J.* **19**, 1082). Cystin gibt Farbreaktionen mit Pikrinsäure und 1.3-Dinitro-benzol (BRAND, SANDBERG, *J. biol. Chem.* **70**, 383).

Nachweis durch Behandeln mit Natriumcyanid und Charakterisierung des entstandenen Cysteins durch die für Cystein spezifische Farbreaktion mit dem Natriumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in Gegenwart von Na_2SO_3 (s. S. 923): SULLIVAN, *Publ. Health Rep.* **41** [1926], 1042; **44**, 1422; *C.* **1929** II, 3041; S., HESS, *Publ. Health Rep.* **44**, 1600; *C.* **1929** II, 3042; HUNTER, EAGLES, *J. biol. Chem.* **72**, 169. Zum Nachweis im Harn vgl. MÖRNER, *Ber. Physiol.* **18**, 507; *C.* **1923** IV, 567. Mikrochemischer Nachweis, auch neben anderen Aminosäuren, durch Sublimation und als Phosphorwolframat: WERNER, *Mikroch.* **1**, 36, 45; *C.* **1924** I, 1982; im Harn als Dihydrochlorid: DENIGÈS, *Ber. Physiol.* **3**, 255; *C.* **1921** II, 61. Wird durch Silbersulfat bei p_H 6 fast quantitativ gefällt (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **83**, 526). Fällung durch Quecksilbersulfat: V., L., *J. biol. Chem.* **83**, 527. Zur Fällung mit Phosphorwolframsäure vgl. HOFFMAN, GORTNER, *Am. Soc.* **44**, 353; PLIMMER, LOWNDES, *Biochem. J.* **21**, 250; RIMINGTON, *Biochem. J.* **23**, 45; V., L., *J. biol. Chem.* **83**, 527. Über die Fällung aus Wasser und Harn mit Alkohol und Aceton vgl. MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **156**, 151. Zur Abscheidung von l-Cystin als Di-[β-naphthalinsulfonyl]-l-cystin durch β-Naphthalinsulfochlorid und Alkali vgl. GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 440; ABDERHALDEN, *J. biol. Chem.* **75**, 195; G., *J. biol. Chem.* **75**, 199; der Schmelzpunkt des Di-[β-naphthalinsulfonyl]-l-cystins liegt nach GORTNER, HOFFMAN und GORTNER bei 203—204° (unkorr.), nach ABDERHALDEN bei 213—214° (unkorr.). Trennung von l-Histidin durch Überführen in das schwer lösliche Kupfersalz: VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **83**, 526.

Cystin läßt sich nach Bindung der Aminogruppen an Formaldehyd mit wäßr. Alkali quantitativ titrieren (JODIDI, *Am. Soc.* **48**, 751). Alkalimetrische Titration in alkoh. Lösung: FOREMAN, *Biochem. J.* **14**, 466; vgl. a. HARRIS, *Pr. roy. Soc.* [B] **95**, 506, 513; *C.* **1924** I, 1421. Cystin kann in Abwesenheit anderer Aminosäuren durch Titration mit Bromat-Lösung

in Gegenwart von Säure und Bromid bestimmt werden; zur Oxydation von 1 Mol Cystin zu Cysteinsäure sind 10 Atome Brom erforderlich (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 72; *C.* **1925** I, 1232). Zur Bestimmung von Cystin in Aminosäuregemischen reduziert man mit Zink und Salzsäure und titriert das entstandene Cystein zusammen mit bereits vorhandenem, das man vor der Reduktion bestimmt hat, mit Kaliumjodat in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Kaliumjodid unter Vermeidung von Luftzutritt; der Jodverbrauch ist abhängig von der Temperatur; der Cystein-Gehalt muß nach einem empirischen Faktor berechnet werden (O., *J. Biochem. Tokyo* **5**, 221; *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 246; *C.* **1926** I, 1462; **1929** II, 2904). Über die Bestimmung in Eiweißhydrolysaten und biologischen Flüssigkeiten nach der Jodatmethode vgl. OKUDA, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 289; *C.* **1927** II, 1495; TERUUCHI, OKABE, *J. Biochem. Tokyo* **8**, 459; *C.* **1928** I, 2850. Bestimmung durch Kochen von ammoniakalischer Cystin-Lösung mit Kupfersulfat und Natronlauge, Erhitzen des von beigemengtem Oxyd durch Auswaschen mit verd. Schwefelsäure befreiten Kupfersulfids mit Salpetersäure bis zur Entfärbung und colorimetrische Ermittlung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung: HERZFELD, *Schweiz. med. Wschr.* N. F. **3** [1922], 411; *C.* **1922** IV, 1076. Colorimetrische Bestimmung in Eiweißhydrolysaten nach Reduktion mit Na_2SO_3 zu Cystein mit Hilfe eines Phosphorwolframsäure-Reagenzes: FOLIN, MARENZI, *J. biol. Chem.* **83**, 105, 109; vgl. F., LOONEY, *J. biol. Chem.* **51**, 427; vgl. a. DEFAY, *Bl. Soc. Chim. biol.* **8**, 715, 733; *C.* **1926** II, 2466, 2467; HUNTER, EAGLES, *J. biol. Chem.* **72**, 177; RIMINGTON, *Biochem. J.* **23**, 728.

Zur Bestimmung in Proteinhydrolysaten nach VAN SLYKE (*J. biol. Chem.* **10** [1911], 17, 28) vgl. GORTNER, SANDSTROM, *Am. Soc.* **47**, 1665. Cystin-Bestimmung in Nahrungs- und Futtermitteln nach VAN SLYKE: HAMILTON, NEVENS, GRINDLEY, *J. biol. Chem.* **48**, 251; HAM., Mitarb., *Am. Soc.* **45**, 817. Mikrobestimmung in Proteinhydrolysaten nach einer Modifikation der VAN SLYKEschen Methode: NARAYANA, SREENIVASAYA, *Biochem. J.* **22**, 1135. Bestimmung in Proteinen mit Hilfe von Wachstumskurven von Ratten: SHERMAN, WOODS, *J. biol. Chem.* **66**, 29. Zur Bestimmung in Harn nach verschiedenen Methoden vgl. HERZFELD, *Schweiz. med. Wschr.* N. F. **3** [1922], 411; *C.* **1922** IV, 1076; LOONEY, *J. biol. Chem.* **54**, 171; MÖRNER, *Ber. Physiol.* **18**, 507; *C.* **1923** IV, 567; MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **156**, 150; LEWIS, WILSON, *J. biol. Chem.* **69**, 128; LEWIS, LOUGH, *J. biol. Chem.* **81**, 285.

Bestimmung des Schwefels im Cystin durch aufeinanderfolgende Oxydation mit Perhydrol in alkal. Lösung und rauchender Salpetersäure + Brom und Fällung mit Bariumchlorid in salzsaurer Lösung nach Zugabe von 10 cm³ 0,1n-Schwefelsäure: STOCKHOLM, KOCH, *Am. Soc.* **45**, 1957; durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung und Fällung mit Bariumchlorid in 1%iger Salzsäure: BLIX, *H.* **178**, 112. Der Cystin-Schwefel kann auch in Gegenwart von Phosphorwolframsäure nach VAN SLYKE (*J. biol. Chem.* **10** [1911], 28) bestimmt werden (PLIMMER, LOWNDES, *Biochem. J.* **21**, 249, 250).

Salze und Komplexverbindungen des Cystins.

$C_6H_{12}O_4N_2S_2 + 2HCl$. Absorptionsspektrum in 50%igem Alkohol zwischen 2200 und 3800 Å: WARD, *Biochem. J.* **17**, 900; in salzsaurer Lösung zwischen 3400 und 4500 Å: ABDERHALDEN, ROSSNER, *H.* **176**, 160. — $Ag_2C_6H_{10}O_4N_2S_2 + Ag_2SO_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Cystin in sehr verd. Schwefelsäure mit überschüssigem Silbersulfat und Zufügen von Natronlauge bis p_H 6 (VICKERY, LEAVENWORTH, *J. biol. Chem.* **83**, 526; **86**, 129). Fast unlöslich bei p_H 6. — Über eine in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche, antiseptisch wirkende Silberverbindung vgl. BAYER & Co., D.R.P. 392656; *C.* **1924** II, 888; *Frdl.* **14**, 1430. — Kobalt(II)-cystein-cystin-Komplexverbindung. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. MICHAELIS, YAMAGUCHI, *J. biol. Chem.* **83**, 368; M., *J. biol. Chem.* **84**, 781. *B.* Beim Auflösen von 3 Mol Cystein und 1 Mol Kobalt(II)-Salz in einer Phosphat- oder Borat-Pufferlösung von p_H 7—9 und Schütteln der entstandenen Lösung mit Sauerstoff, Kaliumferricyanid, Cystin oder organischen Farbstoffen (M., BARRON, *J. biol. Chem.* **83**, 193, 197; vgl. a. M., *J. biol. Chem.* **84**, 780). Nur in Lösung erhalten. Braun. Leicht löslich in Wasser. Ziemlich beständig; läßt sich in schwach alkalischer Lösung nicht weiter oxydieren.

[l-Cystin]-dimethylester $C_8H_{16}O_4N_2S_2 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ (H 509; E I 545). Gibt mit [l-Glutaminsäure]-monobromid in schwach alkalischer Lösung in der Kälte Di-[l-glutaminyl]-l-cystin (STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 216); reagiert analog mit Hydantoin-[β-propionsäure-(5)-bromid] (ST., T., *Biochem. J.* **19**, 211).

[l-Cystein]-äthylester $C_5H_{11}O_2NS = HS \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus l-Cysteinhydrochlorid und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 328). — $C_5H_{11}O_2NS + HCl$. Nadeln (aus Äther + wenig Alkohol). F: 115°.

[l-Cystin]-diäthylester $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ (H 509; E I 545). *B.* Zur Bildung des Hydrochlorids durch Veresterung von l-Cystin mit alkoh. Salzsäure vgl. GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 439; CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 327. —

$C_{10}H_{20}O_4N_2S_2 + 2\,HCl$. F: 177—178° (unkorr.; Zers.) (G., H.). Bewirkt nach intravenöser Injektion beim Kaninchen eine Erhöhung des Blutdrucks (ARAI, *Bio. Z.* **136**, 211).

Akt. α-Acetamino-β-acetylmercapto-propionsäure-äthylester, S.N-Diacetyl-l-cystein-äthylester $C_9H_{15}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [l-Cystein]-äthylester-hydrochlorid mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf 140° (CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 328). — Hellgelbes Öl. Kp_3: 150—151°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

Diacetyl-l-cystin $C_{10}H_{16}O_6N_2S_2 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2S-]_2$. *B.* Durch Verseifung von Diacetyl-[l-cystin]-dipropylester (INOUE, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **2**, 81; *C.* **1929** II, 2770). — F: 75°.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_6N_2S_2 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [l-Cystin]-diäthylesters, Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad (CHERBULIEZ, PLATTNER, *Helv.* **12**, 327). — Nadeln (aus Äther). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Äther. $[\alpha]_D^{19}$: —102,3° (Alkohol; c = 2,7). — Liefert bei der Destillation im Hochvakuum ein Öl von scharfem Geruch, das sich beim Aufbewahren in eine viscose Masse verwandelt.

Dipropylester $C_{16}H_{28}O_6N_2S_2 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_3H_7)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Durch Acetylierung von nicht näher beschriebenem [l-Cystin]-dipropylester in Pyridin (INOUE, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **2**, 81; *C.* **1929** II, 2770). — F: 117—118°.

Diisoamylester $C_{20}H_{36}O_6N_2S_2 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Durch Acetylierung von nicht näher beschriebenem [l-Cystin]-diisoamylester in Pyridin (INOUE, *Bl. phys. chem. Res. Tokyo* **2**, 81; *C.* **1929** II, 2770). — F: 128—129°.

Bis-[d-α-brom-propionyl]-l-cystin $C_{12}H_{18}O_6N_2Br_2S_2 = [CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (E I 545). Zur Bildung nach ABDERHALDEN, WYBERT (*B.* **49**, 2449) vgl. a. ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 518; *C.* **1928** II, 579. — F: 145°. $[\alpha]_D^{20}$: —97,55° (Alkohol; p = 2).

Tetracarbäthoxy-l-cystin $C_{18}H_{28}O_{12}N_2S_2 = [(C_2H_5\cdot O_2C)_2N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Schütteln von l-Cystin-natrium mit Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 437). — Krystalle (aus Butylalkohol). F: 63°.

Glycyl-l-cystin $C_8H_{15}O_5N_3S_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 510). Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304.

Diglycyl-l-cystin $C_{10}H_{18}O_6N_4S_2 = [H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (H 510; E I 546). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° (ABDERHALDEN, KOMM, *H.* **134**, 125). Ist bei 18° und bei 37° gegen 1n-Salzsäure beständig (A., KÖPPEL, *H.* **170**, 228). Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 18° und 37°: A., Kö., *H.* **170**, 227. Liefert beim Verestern mit Methanol und Chlorwasserstoff und Sättigen der methylalkoholischen Lösung des Esters mit Ammoniak [Diglycyl-l-cystin]-dianhydrid $\left[H_2C{<}{CO\cdot NH \atop NH\cdot CO}{>}CH\cdot CH_2\cdot S-\right]_2$ (Syst. Nr. 3636) (A., ROSSNER, *H.* **163**, 183). — Gibt mit 3.5-Dinitro-benzoesäure in siedender Soda-Lösung eine intensiv rote Färbung (A., KOMM, *H.* **140**, 101).

Bis-[l-leucyl-glycyl]-l-cystin $C_{22}H_{40}O_8N_6S_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (E I 546). Geschwindigkeit der Spaltung bei 37° durch Erepsin bei p_H 7,8 und durch Trypsinkinase bei p_H 8,4: ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 523; *C.* **1928** II, 579.

Di-l-alanyl-l-cystin $C_{12}H_{22}O_6N_4S_2 = [CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (E I 546; dort als N.N′-Di-[d-alanyl]-l-cystin bezeichnet). Reinigung durch wiederholte fraktionierte Fällung aus wäßr. Lösung mit Alkohol: ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 518; *C.* **1928** II, 579. — Wird bei 200° gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur. $[\alpha]_D^{19}$: —138,5° (1n-Salzsäure; c = 2,5). — Wird durch 1n-Natronlauge und durch Trypsinkinase bei 37° nicht gespalten. Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei p_H 7,8 und 37°: A., K., *Fermentf.* **9**, 522.

Di-dl-alanyl-l-cystin $C_{12}H_{22}O_6N_4S_2 = [CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (H 510; E I 546). Abspaltung von Schwefel unter verschiedenen Bedingungen: BRAND, SANDBERG, *J. biol. Chem.* **70**, 383, 386. Liefert beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure und Behandeln des gebildeten Esterdihydrochlorids mit wasserfreiem methylalkoholischem Ammoniak bei 0° [Di-dl-alanyl-l-cystin]-dianhydrid $\left[CH_3\cdot CH{<}{CO\cdot NH \atop NH\cdot CO}{>}CH\cdot CH_2\cdot S-\right]_2$ (BERGMANN, STATHER, *H.* **152**, 196). — Gibt Farbreaktionen mit Pikrinsäure, 1.3-Dinitrobenzol und 3.5-Dinitro-benzoesäure (BR., SA., *J. biol. Chem.* **70**, 390).

Bis-[(d-α-brom-isovaleryl)-l-alanyl]-l-cystin $C_{22}H_{36}O_8N_4Br_2S_2$ = [$(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Di-l-alanyl-l-cystin und d-α-Brom-isovalerylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 518; *C.* **1928** II, 579). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155° bei raschem Erhitzen. Löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: —18,6° (Alkohol; c = 1,7).

Bis-[l-valyl-l-alanyl]-l-cystin $C_{22}H_{40}O_8N_6S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Bis-[(d-α-brom-isovaleryl)-l-alanyl]-l-cystin und wäßrig-alkoholischem Ammoniak zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 37° (ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 519; *C.* **1928** II, 579). — Amorph. Wird bei 195° gelb, zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Essigester. $[\alpha]_D^{19}$: —102,6° (1n-Salzsäure; c = 2,7). Wird aus wäßr. Lösung durch Ammoniumsulfat ausgeflockt. — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht gespalten. — Geschwindigkeit der Spaltung bei 37° durch Erepsin bei p_H 7,8 und durch Trypsinkinase bei p_H 8,4: A., K.

Bis-[(d-α-brom-propionyl)-l-valyl-l-alanyl]-l-cystin $C_{28}H_{46}O_{10}N_6Br_2S_2$ = $[CH_3\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Bis-[l-valyl-l-alanyl]-l-cystin und d-α-Brom-propionylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 520; *C.* **1928** II, 579). — Prismen (aus Alkohol). F: 163°. Löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +13,4° (Alkohol).

Bis-[l-alanyl-l-valyl-l-alanyl]-l-cystin $C_{28}H_{50}O_{10}N_8S_2$ = $[CH_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Bis-[(d-α-brom-propionyl)-l-valyl-l-alanyl]-l-cystin und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 520; *C.* **1928** II, 579). — Wird bei 210° bräunlich und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther, Aceton und Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: —79,4° (1n-Salzsäure; c = 2,2). Wird aus wäßr. Lösung durch Ammoniumsulfat ausgeflockt. — Wird durch 1n-Natronlauge bei 37° nicht gespalten. — Geschwindigkeit der Spaltung bei 37° durch Erepsin bei p_H 7,8 und durch Trypsinkinase bei p_H 8,4: A., K.

Bis-[(d-α-brom-isocaproyl)-l-alanyl-l-valyl-l-alanyl]-l-cystin $C_{40}H_{68}O_{12}N_8Br_2S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Bis-[l-alanyl-l-valyl-l-alanyl]-l-cystin und d-α-Brom-isocaproylchlorid in Natronlauge unter Kühlung (ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 521; *C.* **1928** II, 579). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Löslich in Methanol, Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{19}$: +34,3° (Alkohol; c = 2,8).

Bis-[l-leucyl-l-alanyl]-l-cystin $C_{24}H_{44}O_8N_6S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (E I 546; dort als Bis-[l-leucyl-d-alanyl]-l-cystin bezeichnet). Geschwindigkeit der Spaltung bei 37° durch Erepsin bei p_H 7,8 und durch Trypsinkinase bei p_H 8,4: ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 523; *C.* **1928** II, 579.

Bis-[l-leucyl-l-alanyl-l-valyl-l-alanyl]-l-cystin $C_{40}H_{72}O_{12}N_{10}S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Bis-[(d-α-brom-isocaproyl)-l-alanyl-l-valyl-l-alanyl]-l-cystin und wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 521; *C.* **1928** II, 579). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 195° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Löslich in Wasser, schwerer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Wird aus wäßr. Lösung durch Ammoniumsulfat ausgefällt. $[\alpha]_D^{18}$: —74,6° (1n-Salzsäure; c = 2,7). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsinkinase bei 37° und p_H 8,4: A., K. Wird durch 1n-Natronlauge oder durch Erepsin bei 37° nicht gespalten.

Di-l-leucyl-l-cystin $C_{18}H_{34}O_6N_4S_2$ = $[(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (H 511; E I 547). Geschwindigkeit der Spaltung durch Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304; bei 37° und p_H 7,8: ABDERHALDEN, KÖPPEL, *Fermentf.* **9**, 523; *C.* **1928** II, 579. Wird durch Trypsinkinase nicht gespalten (W.-L., Mitarb.; A., K.).

Di-dl-leucyl-l-cystin $C_{18}H_{34}O_6N_4S_2$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (H 511). Wird durch 1n-Natronlauge und 1n-Salzsäure bei 17° und bei 37° nich gespalten (ABDERHALDEN, KÖPPEL, *H.* **170**, 229). Liefert beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die absolut-methylalkoholische Lösung unter Kühlung und Behandeln des Reaktionsgemischs mit bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak Dileucyl-l-cystin-dianhydrid $\left[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH<{NH\cdot CO \atop CO\cdot NH}>CH\cdot CH_2\cdot S-\right]_2$ (BERGMANN, STATHER, *A.* **448**, 35).

Bis-[glycyl-dl-leucyl]-l-cystin $C_{22}H_{40}O_8N_6S_2$ = [$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. Geschwindigkeit der Spaltung durch 1n-Natronlauge bei 17° und bei 37° sowie durch 0,5n-Natronlauge bei 37°: ABDERHALDEN, KÖPPEL, *H.* **170**, 229. Wird durch 1n-Salzsäure bei 17° und bei 37° nicht gespalten.

Bis-[γ-amino-γ-carboxy-butyryl]-l-cystin, Di-[l-glutaminyl]-l-cystin $C_{16}H_{26}O_{10}N_4S_2$ = [$HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Bei der Einw. von [l-Glutaminsäure]-monobromid auf [l-Cystin]-dimethylester in schwach alkalischer Lösung in der Kälte (STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 216). Ein teilweise racemisiertes Präparat erhält man beim Behandeln von [l-Glutaminyl]-l-cystin-uraminosäure (s. u.) mit verd. Kaliumnitrit-Lösung (ST., T., *Biochem. J.* **19**, 213). — Nicht-hygroskopisches amorphes Pulver. F: 187° (Zers.) (ST., T.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und den üblichen organischen Lösungsmitteln (ST., T.). Die optische Drehung ist abhängig von der Darstellungsart; so zeigte das Präparat aus [l-Cystin]-dimethylester $[\alpha]_{546}^{15}$: —97,4° (Wasser; c = 5) (ST., T., *Biochem. J.* **19**, 216), das Präparat aus l-Glutaminyl-l-cystin-uraminosäure $[\alpha]_{546}^{15}$: —30,6° (Wasser, c = 5) (ST., T., *Biochem. J.* **19**, 214) und ein aus l-Glutaminyl-l-cystein dargestelltes Präparat $[\alpha]_{546}$: —120° (Wasser, c = 1) (HARINGTON, MEAD, *Biochem. J.* **29** [1935], 1611). Die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus (ST., T.). — Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure wurde Cystin isoliert, bei der Hydrolyse mit Salzsäure Glutaminsäurehydrochlorid (ST., T.). — Gibt in neutraler Lösung mit Triketohydrinden eine violette Färbung; mit Natriumnitroprussid in ammoniakalischer Lösung tritt eine Färbung erst nach Reduktion mit Magnesium und Salzsäure auf (ST., T.).

Bis-[γ-ureido-γ-carboxy-butyryl]-l-cystin, [l-Glutaminyl]-l-cystin-uraminosäure $C_{18}H_{28}O_{12}N_6S_2$ = [$H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Bis-{hydantoin-[β-propionyl]-(5)}-l-cystin mit gepulvertem Calciumhydroxyd (STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 212). — Nicht isoliert. Wird aus wäßr. Lösung durch Quecksilber(II)-sulfat gefällt. — Bei der Einw. von verd. Kaliumnitrit-Lösung auf die wäßr. Lösung entsteht teilweise racemisiertes Di-[l-glutaminyl]-l-cystin.

l-Cystin-N.N'-disulfonsäure $C_6H_{12}O_{10}N_2S_4$ = [$HO_3S\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. — Verbindung des Dikaliumsalzes mit Cystin $4K_4C_6H_8O_{10}N_2S_4 + C_6H_{12}O_4N_2S_2$. *B.* Beim Behandeln von l-Cystin mit Anhydropyridinschwefelsäure in Kaliumcarbonat-Lösung unter Kühlung (BAUMGARTEN, *H.* **171**, 67). Sehr hygroskopisches krystallinisches Pulver. [KOBEL]

l-[γ-Amino-γ-carboxy-butyryl]-l-cysteinyl-glycin, Glutathion, l-Glutaminyl-l-cysteinyl-glycin, γ-[l-Glutamyl]-l-cysteyl-glycin, „SH-Glutathion" $C_{10}H_{17}O_6N_3S$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot SH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (= G·SH). Zusammenfassende Angaben über Vorkommen und Eigenschaften von Glutathion sowie Literaturhinweise hierzu vgl. bei TUNNICLIFFE, *Biol. Rev. Cambridge* **2** [1926], 80; FABRE, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 219—227, 245—253; *C.* **1927** I, 3201; R. WURMSER, Oxydations et réductions [Paris 1930], S. 157.

Geschichtliches.

HOPKINS (*Biochem. J.* **15**, 288) gelang es, aus Hefe, Muskelgewebe und Säugetierleber ein Peptid in zunächst noch unreinem, amorphem Zustand zu isolieren, das er für den Träger der Nitroprussidreaktion hielt, die fast alle tierische und viele pflanzliche Zellen geben (vgl. darüber auch TUNNICLIFFE, *Biol. Rev.* **2** [1927], 81). Die wahre Konstitution des Peptids, das HOPKINS zunächst für ein Dipeptid hielt, wurde durch die Arbeiten von QUASTEL, STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **17**, 586; HUNTER, EAGLES, *J. biol. Chem.* **72**, 147; BENEDICT, NEWTON, *J. biol. Chem.* **83**, 364; HOPKINS, *J. biol. Chem.* **84**, 269; PIRIE, PINHEY, *J. biol. Chem.* **84**, 332; KENDALL, MCKENZIE, MASON, *J. biol. Chem.* **84**, 664; **87** [1930], 55; **88** [1930], 409; NICOLET, *Sci.* **71** [1930], 589; *J. biol. Chem.* **88** [1930], 389 sichergestellt. Die Synthese von Glutathion wurde erstmals von HARINGTON, MEAD (*Biochem. J.* **29** [1935], 1602) durchgeführt. Krystallisiertes Glutathion wurde zuerst von HOPKINS (*J. biol. Chem.* **84**, 269) und KENDALL, MCKENZIE, MASON (*J. biol. Chem.* **84**, 657) erhalten.

Vorkommen, Isolierung und Bildung.

Glutathion kann in fast allen Zellen nachgewiesen werden (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 297). Es ist eng mit dem Protoplasma verbunden und anscheinend im Chondriom lokalisiert (JOYET-LAVERGNE, *C. r.* **184**, 1587; **186**, 595; *C. r. Soc. Biol.* **98**, 567; *C.* **1927** II, 1856; vgl. GIROUD, *C. r. Soc. Biol.* **98** [1928], 377; GI., BULLIARD, *C. r. Soc. Biol.* **98**, 500; *C.* **1928** II, 1783). TUNNICLIFFE (*Biochem. J.* **19**, 197; *J. biol. Chem.* **70**, 794; vgl. a.

HOLDEN, *Biochem. J.* **19**, 728) zeigte, daß in normalen tierischen Geweben Glutathion hauptsächlich in der SH-Form („reduziertes Glutathion") vorliegt. Über das Vorkommen von Glutathion in verschiedenen tierischen Geweben und Drüsen unter normalen und pathologischen Bedingungen und seine Verteilung in den einzelnen Organen vgl. die Angaben bei E. ROSSNER in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 887, 949. Zum Vorkommen in pflanzlichen und tierischen Zellen vgl. ferner HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 297; CAMP, *Sci.* **69**, 458; *C.* **1929** II, 54; R. WURMSER, Oxydations et réductions [Paris 1930], S. 161. — Zur Isolierung von Glutathion aus Hefe vgl. Ho., *Biochem. J.* **15**, 289; *J. biol. Chem.* **84**, 270; HUNTER, EAGLES, *J. biol. Chem.* **72**, 148; JOHNSON, VOEGTLIN, *J. biol. Chem.* **75**, 704; KENDALL, MCKENZIE, MASON, *J. biol. Chem.* **84**, 667; PIRIE, *Biochem. J.* **24** [1930], 51; vgl. a. F. G. HOPKINS in C. OPPENHEIMER, L. PINCUSSEN, Die Fermente und ihre Wirkungen, Bd. III [Leipzig 1929], S. 1147; A. SCHÄFFNER in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung [Leipzig 1941], S. 382. Aus je 45 kg Hefe verschiedener Herkunft wurden von HOPKINS (*J. biol. Chem.* **84**, 288) bis 52 g, von KENDALL, MCKENZIE, MASON (*J. biol. Chem.* **84**, 663) ca. 23 g und von PIRIE (*Biochem. J.* **24**, 52) 56 g gewonnen; auf Grund analytischer Untersuchungen stellte TUNNICLIFFE (*Biochem. J.* **19**, 195) in einer Hefe 0,15—0,22% Glutathion fest. — Isolierung aus Blut: HUNTER, EAGLES, *J. biol. Chem.* **72**, 128, 135; Ho., *J. biol. Chem.* **84**, 290; BENEDICT, NEWTON, *J. biol. Chem.* **83**, 362; die letztgenannten Autoren erhielten aus 1 l Schafblut mindestens 0,1 g Glutathion. — Isolierung aus Leber: HU., EA., *J. biol. Chem.* **72**, 148; PIRIE, *Biochem. J.* **24**, 53. — *B.* Durch Reduktion von oxydiertem Glutathion (S. 934) mit Zink und Schwefelsäure, Natriumsulfid (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 292) oder Muskelgewebe (TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 201, 202).

Physikalische Eigenschaften.

Prismen (aus Alkohol). F: 190° (unkorr.; Zers.) (HOPKINS, *J. biol. Chem.* **84**, 274; HARINGTON, MEAD, *Biochem. J.* **29** [1935], 1609), 190—192° (Zers.) (KENDALL, MCKENZIE, MASON, *J. biol. Chem.* **84**, 671). 1 Tl. löst sich in ca. 10 Tln. Wasser bei 0° (K., McK., M.). — $[\alpha]_{546}^{15}$: —18,5° (natürliches Präparat; Wasser; p = 2) (Ho., *J. biol. Chem.* **84**, 274), —21,0° (natürliches und synthetisches Präparat; Wasser; c = 2) (HA., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstanten bei 22° (durch potentiometrische Titration bestimmt): $K_{S_1} = 7{,}59 \times 10^{-3}$; $K_{S_2} = 2{,}95 \times 10^{-4}$; $K_{NH_2} = 2{,}19 \times 10^{-9}$; $K_{SH} = 2{,}4 \times 10^{-10}$ (PIRIE, PINHEY, *J. biol. Chem.* **84**, 326). Über Adsorption an aktive Kohle und Aluminiumhydroxyd verschiedener Herstellungsart vgl. SJOLLEMA, *Bio. Z.* **188**, 470; SJ., EMMERIE, *Bio. Z.* **204**, 278; an Aluminiumhydroxyd, Bariumsulfat usw. vgl. K., McK., M., *J. biol. Chem.* **84**, 661. — Über Versuche zur Bestimmung des „Oxydations-Reduktions-Potentials" von SH-Glutathion und S.S-Glutathion vgl. DIXON, QUASTEL, *Soc.* **123**, 2950; K., NORD, *J. biol. Chem.* **69**, 305; K., LOEWEN, *Biochem. J.* **22**, 649; D., TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **21**, 844; L. MICHAELIS, Oxydations-Reduktions-Potentiale [Berlin 1933], S. 154.

Chemisches Verhalten.

Zersetzt sich beim Schmelzen unter Abgabe von Kohlendioxyd (QUASTEL, STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **17**, 586). Im Gegensatz zu unreinem Glutathion, das in Lösung durch Sauerstoff nahezu quantitativ in das Disulfid übergeführt wird (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 291; DIXON, TUNNICLIFFE, *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 286), oxydiert sich weitgehend gereinigtes Glutathion in annähernd neutraler Lösung nur ganz geringfügig (DIXON, MELDRUM, *Nature* **124** [1929], 512; VOEGTLIN, JOHNSON, ROSENTHAL, *Publ. Health Rep.* **46** [1931], 2234; *J. biol. Chem.* **93** [1931], 435). Wie schon ältere Hemmungsversuche mit Cyanwasserstoff vermuten ließen (HARRISON, *Biochem. J.* **18**, 1015; v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **157**, 72), handelt es sich bei der sog. Autoxydation unreiner Präparate um eine Metallkatalyse (DI., M.), und zwar im wesentlichen um eine Katalyse durch Kupfer (V., J., R.; vgl. a. BERSIN, *Ergebn. Enzymf.* **4** [1935], 73). Weitere Angaben über die Oxydation von mehr oder weniger gereinigtem Glutathion durch Sauerstoff: Ho., *J. biol. Chem.* **84**, 276; HANDOVSKY, *Biochem. J.* **20**, 1119; TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 205. Auch bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Kupfer- oder Eisen-Salz in der Kälte entsteht S.S-Glutathion (PIRIE, *Biochem. J.* **25** [1931], 619; SCHÖBERL, *H.* **201** [1931], 182; vgl. v. SZENT-GYÖRGYI, *Bio. Z.* **178**, 76). Die Oxydation durch Wasserstoffperoxyd wird nach v. SZENT-GYÖRGYI (*Bio. Z.* **178**, 76) durch Cyanid nicht beeinflußt. Beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd, Eisen(II)-sulfat und Ammoniak auf 70° und nachfolgenden Kochen mit Salzsäure erhält man Bernsteinsäure (KENDALL, MCKENZIE, MASON, *J. biol. Chem.* **84**, 672; vgl. a. QUASTEL, STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **17**, 590, 591). Reduziert Kaliumpermanganat und Kaliumferricyanid (SJOLLEMA, *Bio. Z.* **188**, 470). Beim Schütteln mit Schwefel wird Schwefelwasserstoff gebildet (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 292). Anaerobe Oxydation von Glutathion durch Methylenblau: DIXON, TUNNICLIFFE, *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 268; HANDOVSKY, *Biochem. J.* **20**, 1119; HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 336. Die Oxydation durch Methylenblau wird durch Bestrahlung mit Sonnen-

licht (D., T., *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 281) sowie durch Zusatz von S.S-Glutathion (D., T., *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 269), p-Phenylendiamin (HAN., *Biochem. J.* **20**, 1119, 1120) und metallfreier Dithiodiglykolsäure (HARR., *Biochem. J.* **21**, 1407, 1408) beschleunigt, durch Cyanwasserstoff gehemmt (HARR., *Biochem. J.* **21**, 336). Cyanid hat keinen Einfluß auf die Beschleunigung der Oxydation durch metallfreie Dithiodiglykolsäure (HARR., *Biochem. J.* **21**, 1408). Glutathion reduziert Dehydroascorbinsäure (v. SZENT-GYÖRGYI, *Biochem. J.* **22**, 1408), Methämoglobin und Oxyhämoglobin (HOLDEN, *Biochem. J.* **19**, 728). Einfluß von amorphem Glutathion auf die Oxydation von Fettsäuren, Fetten, Lecithin und Proteinen: TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 204; *Biol. Rev.* **2** [1927], 83; HOPKINS, *Biochem. J.* **19**, 792; ALOTT, *Biochem. J.* **20**, 957. — Beim Kochen von Glutathion mit Wasser oder starkem Alkohol entstehen Glycyl-cystein-anhydrid und Glutaminsäure bzw. deren Lactam (Syst. Nr. 3366) sowie Schwefelwasserstoff und etwas Kohlendioxyd (?) (HOP., *J. biol. Chem.* **84**, 312). Gibt beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure oder 25%iger Salzsäure l(+)-Glutaminsäure, Glykokoll und l(+)-Cystein (HOPKINS, *J. biol. Chem.* **84**, 294; KENDALL, MCKENZIE, MASON, *J. biol. Chem.* **84**, 669). Beim Behandeln mit 0,33 n-Barytlauge in Gegenwart von neutralem Bleiacetat in Wasserstoffatmosphäre bei 37° werden in 5 Stdn. 55% des Schwefels abgegeben (HOP., *J. biol. Chem.* **84**, 310). Bei der Einw. von salpetriger Säure und nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure erhält man Glykokoll und α-Oxyglutarsäure (K., MCK., M., *J. biol. Chem.* **84**, 671). Liefert kein β-Naphthalinsulfoderivat (HO., *J. biol. Chem.* **84**, 281).

Biochemisches und physiologisches Verhalten.

Bei der aeroben Oxydation von Glutathion in Gegenwart von Milchperoxydase wird Nitrit oxydiert (THURLOW, *Biochem. J.* **19**, 183). Oxydation in menschlichen Erythrocyten: TURNER, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **26**, 541; *C.* **1929** II, 1554. Erhöht die Sauerstoffaufnahme des thermostabilen Muskel- oder Sarkomrückstandes (HOPKINS, *Biochem. J.* **19**, 813; FLEISCH, *Biochem. J.* **18**, 295). Einfluß auf das Wachstum von Maiskeimlingen und auf die Zellteilung bei Paramaecien: HAMMETT, *Protopl.* **7** [1929], 303, 305, 306, 310. Ausführliche Angaben über das physiologische Verhalten von amorphem Glutathion bzw. S.S-Glutathion s. bei E. ROSSNER in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], 891, 950; TUNNICLIFFE, *Rev. Biol.* **2** [1927], 80; WURMSER, Oxydations et réductions [Paris 1930], S. 162. Über die Rolle von Glutathion im Atmungsprozeß der Zelle vgl. noch HO., *Biochem. J.* **15**, 298; HO., DIXON, *J. biol. Chem.* **54**, 544; BAKER, *J. exp. Medicine* **49**, 167; *C.* **1929** I, 2063; JOYET-LAVERGNE, *Rev. gén. Sci. pures appl.* **40**, 423; *C.* **1929** II, 2208.

Analytisches.

Glutathion gibt mit Nitroprussidnatrium und überschüssigem Ammoniak, am besten in Gegenwart von Ammoniumsulfat, eine rotviolette Färbung; diese Reaktion dient insbesondere zum Nachweis in Geweben (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 288). Zum histochemischen Nachweis mit Hilfe von Nitroprussidnatrium vgl. ferner FINK, *Sci.* **65**, 143; *C.* **1927** I, 2347; JOYET-LAVERGNE, *C. r. Soc. Biol.* **98**, 658; *C.* **1928** I, 2946; DI MATTEI, DULZETTO, *R. A. L.* [6] **8**, 317; CAMP, *Sci.* **69**, 458; *C.* **1929** II, 54. Glutathion gibt zum Unterschied von Cystein mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und Na_2SO_3 in alkal. Lösung keine Farbreaktion (SULLIVAN, *J. biol. Chem.* **67**, XI; S., HESS, *Publ. Health Rep.* **44** [1929], 1601). — Trennung von Glutathion und Ergothionein durch selektive Adsorption bei der Blutanalyse: SJOLLEMA, EMMERIE, *Bio. Z.* **204**, 282.

Quantitative Bestimmung in Geweben durch Titration des Trichloressigsäure-Extrakts mit 0,01 n-Jod-Lösung unter Verwendung von Natriumnitroprussid als Tüpfel-Indikator: TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 195; unter Verwendung von Stärke als Indikator: BIERICH, ROSENBOHM, KALLE, *H.* **164**, 214; vgl. THOMPSON, VOEGTLIN, *J. biol. Chem.* **70**, 793; BLANCHETIÈRE, MÉLON, *C. r. Soc. Biol.* **97**, 243; *C.* **1927** II, 1495; PERLZWEIG, DELRUE, *Biochem. J.* **21**, 1416. Zur jodometrischen Bestimmung von Glutathion und S.S-Glutathion in Hefe vgl. a. TH. BERSIN in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. I [Leipzig 1941], S. 428, 429 und die Literaturhinweise bei TH. BERSIN in F. F. NORD, R. WEIDENHAGEN, Handbuch der Enzymologie [Leipzig 1940], S. 126. Über die gasvolumetrische Bestimmung von Glutathion durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in wäßr. Dicarbonat-Lösung nach der Gleichung $2G\cdot SH + 2Fe(CN)_6''' + 2HCO_3' \rightarrow G\cdot S\cdot S\cdot G + 2Fe(CN)_6'''' + 2CO_2 + 2H_2O$ vgl. TH. BERSIN in E. BAMANN, K. MYRBÄCK, Die Methoden der Fermentforschung, Bd. I, S. 428. Colorimetrische Bestimmung von SH-Glutathion in Gewebeextrakten mit Hilfe von Nitroprussidnatrium und Ammoniak: BIERICH, KALLE, *H.* **158**, 2; durch Behandeln mit Phosphorwolframsäure und Lithiumsulfat in alkal. Lösung: HUNTER, EAGLES, *J. biol. Chem.* **72**, 181. Potentiometrische Titration von Glutathion in Wasser und verd. Formaldehyd-Lösung: PIRIE, PINHEY, *J. biol. Chem.* **84**, 322. Über den Nachweis und die annähernde quantitative Bestimmung von SH-Glutathion bei Gegenwart von S.S-Glutathion, Cystein und Cystin vgl. SULLIVAN, *J. biol. Chem.* **67**, XI; *Publ. Health Rep.* **41** [1926], 1044; TH., V., *J. biol. Chem.* **70**, 794.

$CuC_{10}H_{16}O_6N_3$. Mikrokrystalliner weißer Niederschlag. Ist leicht oxydierbar (HOPKINS, *J. biol. Chem.* **84**, 286, 292).

Disulfid aus Glutathion, „oxydiertes Glutathion", „S.S-Glutathion", $C_{20}H_{32}O_{12}N_6S_2$ = $[HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot S-]_2$ (=G·S·S·G). Zur Konstitution vgl. die bei SH-Glutathion zitierte Literatur. — *B.* Durch Oxydation einer wäßr. Lösung von SH-Glutathion mit Luftsauerstoff, am besten bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 291; *J. biol. Chem.* **84**, 276). Wurde nicht vollkommen rein erhalten (Ho., *J. biol. Chem.* **84**, 277). — Amorphes Pulver. Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen unter Zersetzung bei 182—185° (Ho., *Biochem. J.* **15**, 292), bei 170—195° (JOHNSON, VOEGTLIN, *J. biol. Chem.* **75**, 710). Unlöslich in Alkohol (Ho., *J. biol. Chem.* **84**, 281). $[\alpha]_D$: —93,9° (Wasser; p = 1); $[\alpha]_{546}$: —111,0° (Wasser; p = 1) (HUNTER, EAGLES, *J. biol. Chem.* **72**, 165; vgl. H., E., *J. biol. Chem.* **72**, 175); $[\alpha]_{546}^{26,5}$: —93,9° (Wasser; p = 3,5); $[\alpha]_{546}^{26,5}$: —84,7° (10%ige Salzsäure; p = 1,7) (JOHNSON, VOEGTLIN, *J. biol. Chem.* **75**, 710). Über Versuche zur Bestimmung des Oxydations-Reduktionspotentials vgl. die bei SH-Glutathion (S. **931**) angeführte Literatur. Verhindert die Ausfällung von Cystin (HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1412). S.S-Glutathion beschleunigt die Oxydation von SH-Glutathion, Cystein und Thioglykolsäure durch Sauerstoff und Methylenblau (DIXON, TUNNICLIFFE, *Pr. roy. Soc.* [B] **94**, 269, 286; HARRISON, *Biochem. J.* **21**, 1412).

Liefert bei der Oxydation mit 5%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung in schwach ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart einer Spur Eisen(II)-sulfat bei 70° ein Oxydationsprodukt, aus dem beim Kochen mit 30%iger Salzsäure Bernsteinsäure erhalten wird (QUASTEL, STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **17**, 591). Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure sowie mit Natriumsulfid entsteht SH-Glutathion (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 292). Oxydierende und reduzierende Eigenschaften des Systems S.S-Glutathion + SH-Glutathion in An- und Abwesenheit verschiedener Zusätze: KENDALL, NORD, *J. biol. Chem.* **69**, 295; vgl. dagegen DIXON, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **21**, 844. Gibt beim Kochen mit Wasser Diglycyl-cystin-dianhydrid und Glutaminsäure bzw. deren Lactam (Ho., *J. biol. Chem.* **84**, 277, 310). Schwefel-Abspaltung beim Kochen mit Soda-Lösung: BRAND, SANDBERG, *J. biol. Chem.* **70**, 395. Beim Kochen mit 2.3.4-Trinitro-toluol in 60%igem Alkohol erhält man ein gelbes krystallinisches Kondensationsprodukt, das bei 202° unter Zersetzung schmilzt (QUASTEL, STEWART, TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **17**, 588).

Reduktion durch unbehandelte und gewaschene Gewebepräparate sowie durch thermostabiles Muskelpulver: HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 300; TUNNICLIFFE, *Biochem. J.* **19**, 201. Geschwindigkeit der Reduktion durch Gewebe: T., *Biochem. J.* **19**, 201, 202. Über den Mechanismus der Reduktion durch Gewebe vgl. HOP., *Biochem. J.* **15**, 300; T., *Biochem. J.* **19**, 205. Gewaschenes Muskelgewebe, das Methylenblau nur mehr sehr langsam reduziert, erlangt die Fähigkeit zur schnellen Reduktion von Methylenblau auf Zusatz von S.S-Glutathion bei p_H 7,4 (HOP., *Biochem. J.* **15**, 303). Über die Reduktion von Methylenblau durch Gewebepräparate bei Gegenwart von S.S-Glutathion vgl. ferner HOP., DIXON, *J. biol. Chem.* **54**, 544; T., *Biochem. J.* **19**, 200 sowie D., MELDRUM, *Nature* **124** [1929], 512. Die Reduktion durch Rattensarkom- oder Carcinom-Gewebe ist sehr gering (HOLMES, *Biochem. J.* **20**, 814). Reduktion durch Bakterien: MCLEOD, GORDON, *Biochem. J.* **18**, 939. Wird durch Succinoxydase und Bernsteinsäure nicht reduziert (ELLIOTT, *Biochem. J.* **22**, 1411). Sauerstoffaufnahme von gewaschenem Muskel, thermostabilem Muskelpulver sowie lipoidfreiem Muskel in Gegenwart von S.S-Glutathion: HOPKINS, *Biochem. J.* **19**, 790, 800, 813. Sauerstoffaufnahme von lipoidfreien Serumproteinen in Gegenwart von oxydiertem Glutathion: HOP., *Biochem. J.* **19**, 808. Über die Wirkung als Gegenmittel gegen Vergiftungen durch Natriumcyanid bei Ratten vgl. VOEGTLIN, JOHNSON, DYER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **27**, 473; *C.* **1926** II, 1658.

Gibt keine Nitroprussid-Reaktion (HOPKINS, *Biochem. J.* **15**, 292). Über den Nachweis von S.S-Glutathion durch Nitroprussidnatrium nach vorheriger Behandlung mit Alkalicyanid vgl. SULLIVAN, *J. biol. Chem.* **67**, XI; WALKER, *Biochem. J.* **19**, 1083; VOEGTLIN, JOHNSON, DYER, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **27** [1926], 478.

c) ***Inakt. α-Amino-β-oxy-propionsäure, dl-Serin*** $C_3H_7O_3N$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 511; E I 547). *B.* Bei 60-tägiger Verdauung von Casein mit Pankreatin (FRÄNKEL, Mitarb., *Bio. Z.* **145**, 228, 238). — Krystalle (aus Wasser). F: 240° (F., Mitarb.). Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstante k_s: $7,08\times10^{-10}$; k_b: $1,62\times10^{-12}$ (durch potentiometrische Titration bei 25° ermittelt) (KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **81**, 239, 247). — Liefert bei 2-tägigem Kochen mit 15%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Alkalien (BETTZIECHE, *H.* **150**, 186; BETT., MENGER, *H.* **172**, 56) geringe Mengen Brenztraubensäure; größere Mengen erhält man bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 100°, Abkühlen, Versetzen mit 2,5%iger Phosphorsäure und folgendem weiterem Erhitzen auf 100° (BERGMANN, DELIS, *A.* **458**, 83). Zersetzt sich bei der Reaktion mit Acetanhydrid und Pyridin

unter Abspaltung von Kohlendioxyd (DAKIN, WEST, *J. biol. Chem.* **78**, 752). Liefert mit Salicylaldehyd und Alkaloiden wie Chinin, Cinchonidin oder Brucin in verd. Alkohol die entsprechenden Alkaloidsalze der 2-[2-Oxy-phenyl]-oxazolidin-carbonsäure-(4) (?) (BER., ZERVAS, *H.* **152**, 289). Die Lösung in 1n-Natronlauge liefert bei der Einw. von 2-Methyl-4-benzal-oxazolon-(5) (Syst. Nr. 4280) in Aceton bei Zimmertemperatur N-[α-Acetamino-cinnamoyl]-serin und O.N-Bis-[α-acetamino-cinnamoyl]-serin (BER., MIEKELEY, *A.* **458**, 59). — Titrimetrische Bestimmung mit 1,0 n-alkoholischer Salzsäure in wäßr. Aceton bei Gegenwart von Naphthylrot als Indikator: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14. — $Cu(C_3H_6O_3N)_2$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: ABDERHALDEN, SCHNITZLER, *H.* **163**, 99.

dl-Serin-äthylester $C_5H_{11}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Liefert mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Äther Triformalserin-äthylester $H_2C{<}{}^{O\cdot CH_2}_{O\cdot CH_2}{>}N\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (Syst. Nr. 4397) (BERGMANN, JACOBSOHN, SCHOTTE, *H.* **131**, 27; B., *Collegium* **1923**, 213; *C.* **1924** I, 296).

N-Chloracetyl-dl-serin-methylester $C_6H_{10}O_4NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Reaktion mit Thionylchlorid: BERGMANN, MIEKELEY, *H.* **140**, 134.

Glycyl-dl-serin $C_5H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ (E I 547). Gibt bei der Wasserabspaltung 3.6-Dioxo-2-methylen-piperazin (BERGMANN, *Z. ang. Ch.* **38**, 1143). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 1n-Natronlauge bei 37°: ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **171**, 84. Liefert beim Behandeln mit dl-α-Brom-isocaproylbromid in 1n-Natronlauge unter Eiskühlung und nachfolgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wäßr. Ammoniak auf 100° inakt. Leucyl-glycyl-serin (A., SCH., *H.* **171**, 80). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und $p_H = 8{,}0$: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304.

Inakt. Leucyl-glycyl-serin $C_{11}H_{21}O_5N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Glycyl-dl-serin mit dl-α-Brom-isocaproylbromid in 1n-Natronlauge unter Eiskühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 100° (ABDERHALDEN, SCHWAB, *H.* **171**, 80). — Nadeln. F: 233°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge bei 37° und p_H 8 bzw. 9: A., SCH. Liefert bei wiederholter Einw. von Methanol und Chlorwasserstoff und nachfolgendem Stehenlassen des Reaktionsprodukts mit gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak 4-dl-Leucyl-3.6-dioxo-2-oxymethyl-piperazin und andere Produkte.

Inakt. Leucyl-triglycyl-serin $C_{15}H_{27}O_7N_5 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot[NH\cdot CH_2\cdot CO]_3\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt Glycyl-dl-serin in Natronlauge mit [dl-α-Brom-isocaproyl]-glycyl-glycylchlorid in Chloroform um und erwärmt das entstandene Reaktionsprodukt mit konz. Ammoniak unter Druck auf 100° (ABDERHALDEN, SCHWAB, *Fermentf.* **9**, 509; *C.* **1928** II, 578). — Amorph (aus Wasser mit Alkohol gefällt). Zersetzt sich oberhalb 175°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Kupfersulfat + Natronlauge eine hellrotviolette Biuretreaktion. — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsinkinase und Erepsin: A., SCHWAB.

Glycyl-dl-serin-methylester $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf Glycyl-dl-serin unter Ausschluß von Feuchtigkeit (E. FISCHER, ROESNER, *A.* **375** [1910], 199; BERGMANN, MIEKELEY, *H.* **140**, 141). — Liefert bei 12-stdg. Einw. von Thionylchlorid eine Verbindung $C_6H_{11}O_3N_2Cl + HCl$ (zersetzt sich bei 160—161°; sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Wasser und Alkohol), die beim Behandeln mit 25%igem Ammoniak 3.6-Dioxo-2-methylen-piperazin liefert (B., M.; B., M., KANN, *H.* **146**, 250).

Inakt. Alanyl-serin $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$ (E I 547). Gibt bei der Wasserabspaltung 3.6-Dioxo-5-methyl-2-methylen-piperazin (BERGMANN, *Z. ang. Ch.* **38**, 1143). — Geschwindigkeit der Spaltung durch Trypsinkinase bei 30° und $p_H = 8{,}4$, durch Darm-Erepsin bei 30° und $p_H = 8{,}0$: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304, 305; durch Hefe-Dipeptidase in Lösung vom $p_H = 7{,}8$: GRASSMANN, DYCKERHOFF, *B.* **61**, 664.

Methylester $C_7H_{14}O_4N_2 = H_2N\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf inakt. Alanyl-serin unter Ausschluß von Feuchtigkeit (BERGMANN, MIEKELEY, KANN, *H.* **146**, 259). — Liefert bei der Einw. von Thionylchlorid und nachfolgender Umsetzung des Reaktionsprodukts mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak 3.6-Dioxo-5-methyl-2-methylen-piperazin.

Inakt. Cystin $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 513). Über die Zusammensetzung und Konstitution des durch Inaktivierung von l-Cystin erhaltenen inaktiven Cystins (H 4, 513) vgl. ANDREWS, DE BEER, *J. phys. Chem.* **32**, 1031; HOLLANDER, DU VIGNEAUD, *J. biol. Chem.* **94** [1931/32], 244; DU V., HO., *Pr. Soc. exp.*

Biol. Med. **29** [1931], 41; LORING, DU V., *J. biol. Chem.* **97** [1932], XXIV; DU V., DORFMANN, LORING, *J. biol. Chem.* **98** [1932], 578; LO., DU V., *J. biol. Chem.* **102** [1933], 287; vgl. a. HOFFMAN, GORTNER, *Am. Soc.* **44**, 341.

α) ***dl-Cystin*** $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 513). *B.* Neben Mesocystin bei mehrtägigem Kochen von l-Cystin mit 20%iger Salzsäure (HOFFMAN, GORTNER, *Am. Soc.* **44**, 341; vgl. a. ANDREWS, *J. biol. Chem.* **65**, 147 und die oben zitierte Literatur). — Zur Löslichkeit vgl. ANDREWS, DE BEER, *J. phys. Chem.* **32**, 1035. — Ein dl-Cystin-Mesocystin-Gemisch liefert bei der Oxydation mit Brom in wäßr. Lösung inaktive Cysteinsäure (GO., H., *J. biol. Chem.* **72**, 435). Geschwindigkeit der Zersetzung eines dl-Cystin-Mesocystin-Gemisches beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Alkalien und Erdalkalien: H., GO., *Am. Soc.* **44**, 350; GO., H., *J. biol. Chem.* **72**, 444: GO., SINCLAIR, *J. biol. Chem.* **83**, 685. Die Phosphorwolframate der inaktiven Modifikationen des Cystins sind leichter löslich als die des l(−)-Cystins (VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **10** [1911/12], 38; H., GO., *Am. Soc.* **44**, 357; PLIMMER, LOWNDES, *Biochem. J.* **21**, 247; TOENNIES, ELLIOT, *J. biol. Chem.* **111** [1935], 61). Zur Abscheidung von inaktivem Cystin als Di-[β-naphthalinsulfonyl]-cystin [F: 215° (unkorr.)] vgl. GO., H., *J. biol. Chem.* **72**, 441; ABDERHALDEN, *J. biol. Chem.* **75**, 195; GO., *J. biol. Chem.* **75**, 199. — Wirkung auf das Pflanzenwachstum: MACHT, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **36**, 248; *C.* **1929** II, 3033. — $C_6H_{12}O_4N_2S_2 + 2HCl$ (vgl. GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 435). Schwerer löslich als das Dihydrochlorid der Mesoform (LORING, DU VIGNEAUD, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **29** [1931/32], 41; *J. biol. Chem.* **102**, 288).

β) ***Mesocystin*** $C_6H_{12}O_4N_2S_2 = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei dl-Cystin. — Läßt sich von dl-Cystin durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Salzsäure trennen (LORING, DU VIGNEAUD, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **29** [1931/32], 41; *J. biol. Chem.* **102** [1933], 288). — Zur Löslichkeit vgl. ANDREWS, DE BEER, *J. phys. Chem.* **32**, 1035. — Reaktionen von Gemischen mit dl-Cystin s. oben bei diesem. — $C_6H_{12}O_4N_2S_2 + 2HCl$ (vgl. GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 435). Leichter löslich als das Dihydrochlorid der dl-Form (LO., DU V., *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **29** [1931/32], 41; *J. biol. Chem.* **102**, 288).

γ) ***Derivate von inaktivem Cystin unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

Cystindiäthylester $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2 + 2HCl$. Prismen. F: 169—170° (unkorr.) (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 440).

Tetracarbäthoxy-cystin $C_{18}H_{28}O_{12}N_2S_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog Tetracarbäthoxy-l-cystin (S. 929) (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 437). — F: 64°. Verhält sich bei der Titration in 80%igem Alkohol wie eine zweibasische Säure. [GERISCH]

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_4H_8O_3$.

1. ***Aminoderivate der 1-Oxy-propan-carbonsäure-(1)*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

Inakt. 3-Dimethylamino-1-oxy-propan-carbonsäure-(1)-hydroxymethylat, inakt. γ-Dimethylamino-α-oxy-buttersäure-hydroxymethylat $C_7H_{17}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ **und inakt. γ-Dimethylamino-α-oxy-buttersäure-methyl-betain, inakt. Trimethyl-α-oxy-γ-butyrobetain** $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_3\overset{+}{N}\cdot[CH_2]_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot\bar{O}$ (E I 548). *B.* Das Chlorid entsteht bei aufeinanderfolgendem Kochen von Trimethyl-[γ-oxy-γ-cyan-propyl]-ammoniumchlorid mit wäßriger und mit alkoholischer Salzsäure (CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 401). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° γ-Dimethylamino-buttersäure-methylbetain (ENGELAND, *B.* **54**, 2213). Das Chlorid wird durch konz. Schwefelsäure bei 130° nach ENGELAND nicht verändert, nach CRAWFORD, KENYON (*Soc.* **1927**, 398) unter Kohlenoxyd-Entwicklung zersetzt. — Chlorid. Prismen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser (CR., K.). — $C_7H_{16}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (E.), orangegelbe Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure) (CR., K.). F: 173° (CR., K.). Zersetzt sich bei ca. 205° unter Dunkelfärbung (E.). — $2C_7H_{16}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 210—212° (Zers.) (CR., K.).

γ-Dimethylamino-α-oxy-buttersäure-äthylester-hydroxymethylat $C_9H_{21}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Alkohol auf γ-Dimethylamino-α-oxy-buttersäure-chlormethylat (CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 402). — $2C_9H_{20}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei ca. 196°; F: 218° (Zers.).

γ-Dimethylamino-α-oxy-butyronitril-hydroxymethylat, Trimethyl-[γ-oxy-γ-cyan-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_7H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Das Chlorid entsteht aus γ-Chlor-α-oxy-butyronitril und Trimethylamin in Isoamylalkohol bei 35—40° (CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 400). — Bei aufeinanderfolgendem Kochen des Chlorids mit wäßriger und mit alkoholischer Salzsäure erhält man γ-Dimethylamino-α-oxy-buttersäure-chlormethylat. — Chlorid $C_7H_{15}ON_2\cdot Cl$. Sehr hygroskopische Tafeln (aus Isoamylalkohol oder absol. Alkohol + Äther). F: 137°. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Aceton. — $C_7H_{15}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 95°. — $2C_7H_{15}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 239—240° (Zers.).

2. ***Aminoderivate der 2-Oxy-propan-carbonsäure-(1)*** $C_4H_8O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

3-Amino-2-oxy-propan-carbonsäure-(1), γ-Amino-β-oxy-buttersäure $C_4H_9O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-γ-Amino-β-oxy-buttersäure*** $C_4H_9O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei 4-stdg. Kochen von d-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure mit 25%iger Bromwasserstoffsäure (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 272); wird hierbei vermutlich nicht ganz rein erhalten (BERGMANN, LISSITZIN, *B.* **63** [1930], 312). — Krystalle von fadem Geschmack (aus Wasser). F: 214° (unkorr.; Zers.) (T., S.). $[\alpha]_D^{20}$: +18,3° (Wasser; p = 2) (T., S.).

d-γ-Dimethylamino-β-oxy-buttersäure-hydroxymethylat $C_7H_{17}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und **d-γ-Dimethylamino-β-oxy-buttersäure-methylbetain** $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_3\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von d-γ-Amino-β-oxy-buttersäure mit 3 Mol Methyljodid und konz. Kalilauge in Methanol und folgenden Versetzen mit Salzsäure (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 277). — Chlorid. $[\alpha]_D^{20}$: +20,2° (verd. Salzsäure?). — Chloroaurat. F: 155°.

b) ***Linksdrehende Form, l-γ-Amino-β-oxy-buttersäure*** $C_4H_9O_3N = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei 4-stdg. Kochen von l-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure mit 25%iger Bromwasserstoffsäure (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 270); wird hierbei vermutlich nicht ganz rein erhalten (BERGMANN, LISSITZIN, *B.* **63** [1930], 312). — Prismen von fadem Geschmack (aus Wasser). F: ca. 212° (Zers.) (T., S.). $[\alpha]_D^{20}$: —21,06° (Wasser; p = 2) (T., S.). Schwer löslich in neutralen organischen Lösungsmitteln (T., S.).

l-γ-Dimethylamino-β-oxy-buttersäure-hydroxymethylat $C_7H_{17}O_4N = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und **l-γ-Dimethylamino-β-oxy-buttersäure-methylbetain, l-Trimethyl-β-oxy-γ-butyrobetain, Carnitin** $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_3\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}$ (H 513; E I 548). Zur Konstitution vgl. TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 276; KRIMBERG, WITTANDT, *Bio. Z.* **251** [1932], 229; vgl. a. CRAWFORD, KENYON, *Soc.* **1927**, 396. — *V.* und *B.* Im menschlichen Skeletmuskel (ENGELAND, BIEHLER, *H.* **123**, 290). In den Muskeln von Octopus octopodia (MORIZAWA, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **9**, 292; *C.* **1928** II, 2479). Carnitin findet sich im Harn von Hunden nach subcutaner Injektion von γ-Butyrobetain (S. 838) (LINNEWEH, *H.* **181**, 49) oder in sehr geringer Menge nach subcutaner Injektion von Crotonbetain (= Apocarnitin, S. 889) (L., *H.* **181**, 50). Das Chlorid entsteht beim Behandeln von l-γ-Amino-β-oxy-buttersäure mit 3 Mol Methyljodid und konz. Kalilauge in Methanol und folgenden Versetzen mit Salzsäure (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 274). — Isolierung aus Schweinefleischextrakt: SMORODINZEW, *H.* **123**, 116.

Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine Verbindung $C_{14}H_{28}O_5N_2$ (s. u.) (ENGELAND, *B.* **54**, 2211). Beim Erhitzen des Chlorids mit konz. Schwefelsäure erst auf dem Wasserbad, dann auf 128—130° entsteht Apocarnitin (S. 889) (E.; LINNEWEH, *H.* **182**, 9); Apocarnitin erhält man auch beim Kochen von Carnitin mit Salzsäure (L., *H.* **182**, 10). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht nicht, wie KRIMBERG (*H.* **53** [1907], 516) annahm, γ-Butyrobetain, sondern ebenfalls Apocarnitin (E.; L., *H.* **182**, 9). — Carnitin geht bei der Fäulnis mit fauler Pankreasflocke in γ-Butyrobetain und Trimethylamin über (L., *H.* **181**, 55). Im Organismus des Hundes wandelt sich Carnitin nach subcutaner Injektion teilweise in Methylguanidin um (L., *H.* **181**, 51). Ist nicht giftig (L., *H.* **181**, 46). Einfluß auf die Darmsekretion: KOMAROW, *Bio. Z.* **167**, 301; auf die Magensaft-Sekretion: KORCHOW, *Bio. Z.* **190**, 190.

Chlorid $C_7H_{16}O_3N\cdot Cl$. $[\alpha]_D^{20}$: —21,0° (TOMITA, SENDJU, *H.* **169**, 275). — $C_7H_{16}O_3N\cdot Cl + AuCl_3$. F: 155° (unkorr.) (T., S.). Zersetzt sich nicht bis 205° (ENGELAND, *B.* **54**, 2213). — $C_7H_{15}O_3N + 6HgCl_2$. Krystalle. F: 196—197° (SMORODINZEW, *H.* **123**, 117). — Chloroplatinat. F: 220° (T., S.).

Verbindung $C_{14}H_{28}O_5N_2$ („Carnitinäther"). *B.* Beim Erwärmen von Carnitinchlorid mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ENGELAND, *B.* **54**, 2211). — $C_{14}H_{30}O_5N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Schmilzt zwischen 175° und 182°.

c) ***Inaktive Form, dl-γ-Amino-β-oxy-buttersäure*** $C_4H_9O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von dl-γ-Benzamino-β-oxy-buttersäure-äthylester mit 1n-Schwefelsäure oder mit 48%iger Bromwasserstoffsäure (BERGMANN, BRAND, WEINMANN, *H.* **131**, 16; vgl. BE., *H.* **127**, 260). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf N-[β-Oxy-γ-cyan-propyl]-phthalimid auf dem Wasserbad und nachfolgendes Kochen der mit Wasser verd. Lösung (TOMITA, *H.* **124**, 255). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 215° (To.), bei 218° (BE., BR., W.) unter Bildung von 4-Oxy-pyrrolidon-(2). Schmeckt nicht süß (BE., BR., W.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln (BE., BR., W.); sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester (To.). — Bei der Zinkstaubdestillation erhält man eine starke Pyrrolreaktion (BE., BR., W.). Gibt beim Sättigen mit Chlorwasserstoff in Methanol oder Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriummethylat-Lösung 4-Oxy-pyrrolidon-(2) (To., FUKAGAWA, *H.* **178**, 303). — Löst frisch gefälltes Kupferoxyd (To.; BE., BR., W.). Zeigt in alkal. Lösung mit Kupfersulfat die Biuretreaktion (To.). Gibt mit Phenolen in konz. Schwefelsäure charakteristische Färbungen (BE., BR., W.). — Die Salze mit Säuren und Basen und auch das Phosphorwolframat sind wasserlöslich (BE., BR., W.). — $C_4H_9O_3N + HBr$. Nadeln (aus 48%iger Bromwasserstoffsäure + Äther). Schmilzt bei 78° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 142° unter Zersetzung klar wird (BE., BR., W.). — $Cu(C_4H_8O_3N)_2$. Krystalle (To.).

dl-γ-Dimethylamino-β-oxy-buttersäure-hydroxymethylat $C_7H_{17}O_4N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und **dl-γ-Dimethylamino-β-oxy-buttersäure-methylbetain** $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_3\overset{+}{N} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{-}{O}$ (E I 548). *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von dl-γ-Amino-β-oxy-buttersäure mit 3 Mol Methyljodid in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge und folgenden Versetzen mit Salzsäure (TOMITA, *H.* **124**, 257). — $C_7H_{16}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). Schmilzt bei 180—182° zu einer klaren, orangeroten Flüssigkeit.

dl-γ-Glycylamino-β-oxy-buttersäure $C_6H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von in 1n-Natronlauge gelöster dl-γ-Amino-β-oxy-buttersäure mit Chloracetylchlorid in Äther und Behandlung des erhaltenen Chloracetylderivats mit 25%igem Ammoniak bei Zimmertemperatur (TOMITA, *H.* **158**, 54). — Amorph. Gibt keine Biuretreaktion.

3. ***Aminoderivate der 3-Oxy-propan-carbonsäure-(1)*** $C_4H_8O_3 = HO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$.

Linksdrehende 1-Amino-3-methylmercapto-propan-carbonsäure-(1), linksdrehende α-Amino-γ-methylmercapto-buttersäure, l-Methionin $C_5H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. BARGER, COYNE, *Biochem. J.* **22**, 1417; WINDUS, MARVEL, *Am. Soc.* **53** [1931], 3490. — *B.* In geringer Menge bei der Hydrolyse von Casein mit siedender verdünnter Schwefelsäure (MUELLER, *C.* **1922** III, 626; *J. biol. Chem.* **56**, 159; BARGER, COYNE, *Biochem. J.* **22**, 1419) oder mit Natronlauge unter geringem Überdruck (M., *J. biol. Chem.* **56**, 163). Entsteht auch bei der Hydrolyse von Eieralbumin und anderen Eiweißstoffen (M., *J. biol. Chem.* **56**, 164). In geringerer Menge bei der Hydrolyse von Gelatine mit Salzsäure (B., C.). Geringe Mengen entstehen bei der Autolyse von Hefe und können durch Extraktion von Hefe mit Alkohol erhalten werden (ODAKE, *Bio. Z.* **161**, 446). — Mikroskopische Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen unter Zersetzung bei 280—281° (unkorr.) (M., *J. biol. Chem.* **56**, 162), bei 271—272° (O., *Bio. Z.* **161**, 452). Leicht löslich in kaltem Wasser, benetzt sich jedoch anfänglich nur schwierig (M., *J. biol. Chem.* **56**, 161); löslich in warmem verdünntem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol und Aceton (O.). $[\alpha]_D^{25}$: —7,2° (Wasser; c = 3) (M., *J. biol. Chem.* **56**, 162); $[\alpha]_D^{15}$: —11,8° (Wasser; p = 2) (O.)[1]. — Beständig gegen siedende Mineralsäuren und Alkalilaugen (O., *Bio. Z.* **161**, 447). — Verhalten im Organismus nach peroraler Einnahme: MUELLER, *J. biol. Chem.* **58**, 373. Einfluß auf die Wirksamkeit von Pankreas-Amylase: CALDWELL, *J. biol. Chem.* **59**, 661. — Gibt beim Erwärmen mit Triketohydrinden in wäßr. Lösung eine violette Fäbung (O.). — $Cu(C_5H_{10}O_2NS)_2$. Hellblaue oder hellblauviolette Tafeln (aus Wasser) (M., *J. biol. Chem.* **56**, 163; ODAKE, *Bio. Z.* **161**, 453). Zersetzt sich oberhalb 230—240°, schmilzt nicht bis 350° (O.). Löslich in 6000 Tln. heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Petroläther (O.). — **Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz.** Amorph. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.; O.).

Inaktive α-Amino-γ-methylmercapto-buttersäure, dl-Methionin $C_5H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Amino-γ-methylmercapto-butyronitril mit konz. Salzsäure (BARGER, COYNE, *Biochem. J.* **22**, 1421). — Plättchen (aus

[1]) Ein von WINDUS, MARVEL (*Am. Soc.* **53** [1931], 3493) durch optische Spaltung von dl-Formyl-methionin und nachfolgende Hydrolyse erhaltenes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{25}$: —8,1° (Wasser; c = 0,8).

Alkohol). F: 281° (Zers.). — Beim kurzen Erhitzen mit Ammoniumrhodanid, Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure entsteht 5-[β-Methylmercapto-äthyl]-2-thio-hydantoin (Syst. Nr. 3636). — Pikrolonat. F: 178° (Zers.).

[β-Amino-β-carboxy-äthyl]-[γ-amino-γ-carboxy-propyl]-sulfid $C_7H_{14}O_4N_2S$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, wurde einmal beim Behandeln von Wolle mit 3%iger Natriumsulfid-Lösung bei Zimmertemperatur und längeren Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad erhalten (KÜSTER, IRION, *H.* **184**, 237). — Krystalle (aus verd. Ammoniak). F: 275° (Zers.). Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Gibt die Bleisulfid-Reaktion erst nach längerem Kochen mit konz. Lauge. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $CuC_7H_{12}O_4N_2S$. Ultramarinblaue Krystalle.

α-Amino-γ-methylmercapto-butyronitril, γ-Methylmercapto-α-cyan-propylamin $C_5H_{10}N_2S = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von β-Methylmercapto-propionaldehyd in Äther auf eine konzentrierte wäßrige Lösung von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in der Kälte (BARGER, COYNE, *Biochem. J.* **22**, 1420). — Nicht rein erhalten. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure dl-Methionin.

4. ***Aminoderivate der 2-Oxy-propan-carbonsäure-(2)*** $C_4H_8O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H$.

Chloralderivat der β-Dimethylamino-α-oxy-isobuttersäure $C_8H_{14}O_4NCl_3$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3]\cdot CO_2H$ (H 516). Wird als Gemisch von Chloralhydrat und β-Dimethylamino-α-oxy-isobuttersäure erkannt (FOURNEAU, BRYDOWNA, *Bl.* [4] **43**, 1027).

β-Dimethylamino-α-oxy-isobuttersäure-äthylester $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 516; E I 549). Liefert bei der Einw. von Chloral und nachfolgenden Vakuumdestillation 5-Oxo-4-methyl-2-trichlormethyl-4-[dimethylamino-methyl]-dihydro-dioxol-(1.3) (FOURNEAU, BRYDOWNA, *Bl.* [4] **43**, 1026).

Chloralderivat des β-Dimethylamino-α-oxy-isobuttersäure-äthylesters $C_{10}H_{18}O_4NCl_3 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (H 516). Wird als 5-Oxo-4-methyl-2-trichlormethyl-4-[dimethylaminomethyl]-dihydrodioxol-(1.3)

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot O \\ \quad\ \ \cdot OC\text{———}O\end{array}\!\!\!>CH\cdot CCl_3$$

(Syst. Nr. 2933) erkannt (FOURNEAU, BRYDOWNA, *Bl.* [4] **43**, 1027).

Chloralderivat des β-Dimethylamino-α-oxy-isobuttersäure-propylesters $C_{11}H_{20}O_4N_2Cl = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ (H 517). Wird als 5-Oxo-4-methyl-2-trichlormethyl-4-dimethylaminomethyl-dihydrodioxol-(1.3) (Syst. Nr. 2933) erkannt (FOURNEAU, BRYDOWNA, *Bl.* [4] **43**, 1027).

β-Dimethylamino-α-isovaleryloxy-isobuttersäure-propylester $C_{14}H_{27}O_4N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C(CH_3)[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (H 517; E I 549). — $C_{14}H_{27}O_4N + HBr$ (Quietol). Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1282.

N-l-Leucyl-[dl-β-amino-α-oxy-isobuttersäure], l-Leucyl-dl-methylisoserin $C_{10}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (vgl. H 518). Geschwindigkeit der Spaltung durch Darm-Erepsin bei 30° und p_H 8,0: WALDSCHMIDT-LEITZ, Mitarb., *B.* **61**, 304.

1.3-Bis-dimethylamino-2-oxy-propan-carbonsäure-(2), β.β'-Bis-dimethylamino-α-oxy-isobuttersäure $C_8H_{18}O_3N_2 = [(CH_3)_2N\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit Wasser (FOURNEAU, *Bl.* [4] **29**, 415). — Nadeln von süßem Geschmack (aus Alkohol und Aceton). F: 180°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther.

β.β'-Bis-dimethylamino-α-oxy-isobuttersäure-äthylester $C_{10}H_{22}O_3N_2 = [(CH_3)_2N\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure-äthylester mit Dimethylamin in Benzol auf 110° (FOURNEAU, *Bl.* [4] **29**, 414). — Kp_{12}: 115°.

β.β'-Bis-diäthylamino-α-oxy-isobuttersäure-äthylester $C_{14}H_{30}O_3N_2 = [(C_2H_5)_2N\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (FOURNEAU, *Bl.* [4] **29**, 415). — Kp_{23}: 158°.

Bis-[γ-amino-β-oxy-β-carboxy-propyl]-amin, γ.γ'-Diamino-β.β'-dioxy-dipropylamin-β.β'-dicarbonsäure, Iminobisaminooxyisobuttersäure $C_8H_{17}O_6N_3 = HN[CH_2\cdot C(CO_2H)(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von β.β'-Dichlor-α-oxy-isobuttersäure mit

gesättigtem wäßrigem Ammoniak auf 100° (FOURNEAU, *Bl.* [4] **29**, 416). — Mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 214°.

5. ***Aminoderivate der 1-Oxy-propan-carbonsäure-(2)*** $C_4H_8O_3$ = HO·CH_2·CH(CH_3)·CO_2H.

2-Amino-1-oxy-propan-carbonsäure-(2), α-Amino-β-oxy-isobuttersäure, α-Methyl-serin $C_4H_9O_3N$ = HO·CH_2·C(CH_3)(NH_2)·CO_2H. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Acetol oder Acetolacetat mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser, zuletzt bei 40—42° und nachfolgenden Verseifen des nicht näher beschriebenen α-Amino-β-oxy-isobuttersäurenitrils mit Salzsäure auf dem Wasserbad (ZELINSKI, DENGIN, *B.* **55**, 3355). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 243° (Zers.; im geschlossenen Röhrchen). Löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — Cu($C_4H_8O_3N$)$_2$ + 2H_2O. Blaue Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 120°. Leicht löslich in Wasser.

6. ***Aminoderivate von Oxypropancarbonsäuren*** $C_4H_8O_3$ ***unbekannter Struktur.*** Verbindungen $C_4H_9O_3N$, die als Aminooxybuttersäuren aufgefaßt wurden, sind von SCHRYVER, BUSTON (*Pr. roy. Soc.* [B] **99**, 482; *C.* **1926** II, 1953) aus Glutelin, von RIMINGTON (*Biochem. J.* **21**, 1189) aus einem aus Casein erhaltenen Phosphopepton und von GORTNER, HOFFMAN (*Am. Soc.* **47**, 582) aus Teozein durch saure Hydrolyse dargestellt worden. Nach ABDERHALDEN, HEYNS (*B.* **67** [1934], 530) läßt sich indessen keines dieser Produkte mit einer Aminooxybuttersäure von definierter Struktur identifizieren.

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_5H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivate der 1-Oxy-butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_3$ = CH_3·[CH_2]$_2$·CH(OH)·CO_2H.

4-Amino-1-oxy-butan-carbonsäure-(1), δ-Amino-α-oxy-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N$ = H_2N·CH_2·[CH_2]$_2$·CH(OH)·CO_2H (H 518; E I 549). *B.* Beim Kochen von d-Argininsäure (s. u.) mit kalt gesättigtem Barytwasser (FELIX, MÜLLER, *H.* **174**, 115). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol + Äther). F: 193—194° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

4-Guanidino-1-oxy-butan-carbonsäure-(1), δ-Guanidino-α-oxy-n-valeriansäure $C_6H_{13}O_3N_3$ = H_2N·C(:NH)·NH·CH_2·[CH_2]$_2$·CH(OH)·CO_2H. Linksdrehende Form, d-Argininsäure. *B.* Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung von d-Arginin-nitrit auf dem Wasserbad (FELIX, MÜLLER, *H.* **174**, 113). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 228° (F., M.). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther und Chloroform; die wäßr. Lösung reagiert neutral (F., M.). $[\alpha]_D^{20}$: —12,5° (wäßr. Lösung) (F., M.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 3-Oxy-piperidon-(2) (F., M.). Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Abgabe von Kohlendioxyd (F., M.). Bei der Oxydation mit wäßr. Bariumpermanganat-Lösung erhält man Guanidin, γ-Guanidino-buttersäure und Bernsteinsäure (F., M.). Zerfällt beim Kochen mit gesättigter Baryt-Lösung in δ-Amino-α-oxy-n-valeriansäure und Harnstoff (F., M.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure γ-Guanidino-buttersäure und Kohlenoxyd (F., M.). — Wird von Arginase nicht gespalten (F., M., DIRR, *H.* **178**, 196). Gibt mit Ninhydrin eine schwache Blaufärbung (F., M.). Zeigt die von SAKAGUCHI angegebene Farbreaktion mit α-Naphthol und Hypochlorit (s. bei Arginin, S. 847) (F., M.). Titration mit Salzsäure in Gegenwart von Thymolblau: F., M. — Pikrat $C_6H_{13}O_3N_3$ + $C_6H_3O_7N_3$. F: 145°. Zersetzt sich bei 205° (F., M.). — Pikrolonat. Zersetzt sich bei 227—228° (F., M.).

2. ***Aminoderivate der 2-Oxy-butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_3$ = CH_3·CH_2·CH(OH)·CH_2·CO_2H.

1-Amino-2-oxy-butan-carbonsäure-(1), α-Amino-β-oxy-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N$ = CH_3·CH_2·CH(OH)·CH(NH_2)·CO_2H. *B.* Beim Kochen von α-Amino-β-äthoxy-n-valeriansäure mit konz. Bromwasserstoffsäure (OSTERBERG, *Am. Soc.* **49**, 539). — F: 220°.

α-Amino-β-äthoxy-n-valeriansäure $C_7H_{15}O_3N$ = CH_3·CH_2·CH(O·C_2H_5)·CH(NH_2)·CO_2H. *B.* Durch Einw. von Äthyl-[α-chlor-propyl]-äther auf Natrium-Phthalimidomalonester in Benzol unter Kühlung, Verseifen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Natronlauge und folgende Einw. von konz. Salzsäure (OSTERBERG, *Am. Soc.* **49**, 539). — Krystalle (aus Alkohol). F: 227°.

3-Amino-2-oxy-butan-carbonsäure-(1), γ-Amino-β-oxy-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N$ = CH_3·CH(NH_2)·CH(OH)·CH_2·CO_2H. *B.* Bei der Reduktion von β-Oxy-lävulinsäure-oxim mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer wäßrig-alkoholischer Lösung unterhalb 20° (OSTERBERG, *Am. Soc.* **49**, 540). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188°. Unlöslich in absol. Alkohol.

3. ***Aminoderivate der 3-Oxy-butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

4-Amino-3-oxy-butan-carbonsäure-(1), δ-Amino-γ-oxy-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 519). *B.* Beim Erhitzen von [γ-Phthalimido-β-oxy-propyl]-malonsäurediäthylester mit konz. Salzsäure auf 180° (TOMITA, *H.* **158**, 56). — Sirup. — Das aus wäßrig-alkoholischer Lösung gefällte Pikrolonat geht beim Umkrystallisieren aus Wasser teilweise in das Pikrolonat des 5-Oxy-piperidons-(2) über. — Gibt mit Kupfersulfat und Lauge eine blauviolette Färbung.

2.4-Diamino-3-oxy-butan-carbonsäure-(1), α.δ-Diamino-γ-oxy-n-valeriansäure, γ-Oxy-ornithin $C_5H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (E I 549). *B.* Beim Erhitzen von Natrium-Phthalimidomalonsäure-diäthylester mit N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-phthalimid auf 150—190° und Kochen des erhaltenen Phthalimido-[γ-phthalimido-β-oxy-propyl]-malonesters mit konz. Salzsäure (TOMITA, FUKAGAWA, *H.* **158**, 60). — Sirup. — Beim Behandeln mit Pikrolonsäure in verd. Alkohol und Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das bei 250° (Zers.) schmelzende Pikrolonat einer Verbindung $C_5H_{10}O_2N_2$. — Gibt die Biuretreaktion.

4. ***Aminoderivate der 4-Oxy-butan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$.

1-Amino-4-oxy-butan-carbonsäure-(1), α-Amino-δ-oxy-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (H 519; E I 549). Titrimetrische Bestimmung mit 0,1n-alkoholischer Salzsäure und Aceton bei Gegenwart von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Naphthylrot) als Indikator: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14; *H.* **173**, 49.

N-[α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-δ-oxy-n-valeriansäure] $C_{11}H_{20}O_4NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus α-Amino-δ-oxy-n-valeriansäure und α-Brom-isocaproylchlorid in 1n-Natronlauge bei —4° (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **153**, 50). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 129—130°; erstarrt nach sofortiger Abkühlung wieder und schmilzt dann bei 121°. Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Äther und Chloroform, sehr leicht in Methanol.

N-Leucyl-[α-amino-δ-oxy-n-valeriansäure] $C_{11}H_{22}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehenlassen von N-[α-Brom-isocaproyl]-[α-amino-δ-oxy-n-valeriansäure] mit 25%igem Ammoniak bei ca. 40° (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **153**, 51). — Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 210° gelb, schmilzt bei 212—214° und zersetzt sich gegen 290°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. Reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — Beim Erhitzen im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 180° erhält man eine Verbindung $C_{22}H_{38}O_5N_4$ (F: 224° unter Braunfärbung). Gibt bei der Einw. von 25%iger Schwefelsäure Leucin, α-Amino-δ-oxy-n-valeriansäure, wenig Prolin und andere Produkte. — Bei der Spaltung durch Hefemacerationssaft entstehen Leucin und α-Amino-δ-oxy-n-valeriansäure (ABDERHALDEN, SICKEL, *H.* **153**, 53).

5. ***Aminoderivate der 2-Oxy-butan-carbonsäure-(2)*** $C_5H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

4-Dimethylamino-2-oxy-butan-carbonsäure-(2), γ-Dimethylamino-α-oxy-α-methyl-buttersäure $C_7H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Nitrils mit konz. Salzsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697).

Methylester $C_8H_{17}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Kp_{12}: 85°.

Äthylester $C_9H_{19}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Kp_{756}: 219—222°; Kp_9: 85—90°.

Butylester $C_{11}H_{23}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Methylester (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Kp_9: 117—118°.

γ-Dimethylamino-α-oxy-α-methyl-butyronitril $C_7H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Blausäure in 4-Dimethylamino-butanon-(2) in der Kälte (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Zerfällt bei der Vakuumdestillation teilweise in die Ausgangsstoffe.

γ-Diäthylamino-α-oxy-α-methyl-buttersäure-methylester $C_{10}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (s. u.) (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 110°.

γ-Diäthylamino-α-oxy-α-methyl-buttersäure-äthylester $C_{11}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Amid bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf das aus 4-Diäthylamino-butanon-(2) und Blausäure in der Kälte erhaltene, nicht näher beschriebene γ-Diäthylamino-α-oxy-α-methyl-butyronitril in Alkohol unter Eiskühlung (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Flüssigkeit. Kp_{756}: 245—247°; Kp_9: 112—115°.

γ-Diäthylamino-α-oxy-α-methyl-buttersäure-propylester $C_{12}H_{25}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Äthylester (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Flüssigkeit. Kp_{756}: 259—261°; Kp_{10}: 125°.

γ-Diäthylamino-α-oxy-α-methyl-buttersäure-butylester $C_{13}H_{27}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthylester (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 140°.

γ-Diäthylamino-α-oxy-α-methyl-butyramid $C_9H_{20}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. beim Äthylester. — Krystalle (aus Benzin). F: 61—62° (I. G. Farbenind., D.R.P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1697).

6. ***Aminoderivate der 2-Oxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_{10}O_3 = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1-Amino-2-oxy-2-methyl-propan-carbonsäure-(1), α-Amino-β-oxy-isovaleriansäure, β.β-Dimethyl-serin $C_5H_{11}O_3N = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Amino-β-methoxy-isovaleriansäure mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,47) (SCHRAUTH, GELLER, *B.* **55**, 2789). — Tafeln von süßem Geschmack (aus verd. Alkohol). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester.

α-Amino-β-methoxy-isovaleriansäure $C_6H_{13}O_3N = (CH_3)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-β-methoxy-isovaleriansäure mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 100° (SCHRAUTH, GELLER, *B.* **55**, 2789). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 250—260°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther, Alkohol und Essigester.

7. ***Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure*** $C_5H_{10}O_3$ ***von unbekannter Konstitution.***

Oxyvalin $C_5H_{11}O_3N = C_4H_7(OH)(NH_2) \cdot CO_2H$. Eine Verbindung $C_5H_{11}O_3N$, die von SCHRYVER, BUSTON (*Pr. roy. Soc.* [B] **99**, 485; *C.* **1926** II, 1953) aus dem Protein Glutelin und von BRAZIER (*Biochem. J.* **24** [1930], 1190) aus Zein durch Hydrolyse dargestellt und als Oxyvalin bezeichnet wurde, konnte von ABDERHALDEN, HEYNS (*B.* **67** [1934], 530; *H.* **229** [1934], 236) nicht wieder erhalten werden.

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivat der 2-Oxy-pentan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

1.5-Diamino-2-oxy-pentan-carbonsäure-(1) (?), α.ε-Diamino-β-oxy-n-capronsäure (?), β-Oxy-lysin (?) $C_6H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ (?). Über eine aus Spaltprodukten von Fischleim sowie aus pflanzlichen Eiweißstoffen isolierte Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. SCHRYVER, BUSTON, MUKHERJEE, *Pr. roy. Soc.* [B] **98**, 58; *C.* **1925** II, 402; vgl. dagegen ABDERHALDEN, HEYNS, *B.* **67** [1934], 530.

2. ***Aminoderivat der 4-Oxy-pentan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Amino-4-oxy-pentan-carbonsäure-(2), α-Amino-γ-oxy-α-methyl-n-valeriansäure, α-[β-Oxy-propyl]-alanin $C_6H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-[β-oxy-propyl]-keton mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser unter Kühlung und Verseifen des nicht näher beschriebenen α-Amino-γ-oxy-α-methyl-n-valeronitrils mit Salzsäure (ZELINSKI, DENGIN, *B.* **55**, 3357). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 232—233°. — $Cu(C_6H_{12}O_3N)_2 + 2 H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol.

3. ***Aminoderivat der 5-Oxy-pentan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{12}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Amino-5-oxy-pentan-carbonsäure-(2), α-Amino-δ-oxy-α-methyl-n-valeriansäure, α-[γ-Oxy-propyl]-alanin $C_6H_{13}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von γ-Acetyl-propylalkohol auf Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser unter Kühlung und nachfolgenden Verseifung des nicht näher

beschriebenen Nitrils mit Salzsäure (ZELINSKI, DENGIN, *B.* **55**, 3357). — Nadeln von säuerlichem Geschmack mit $^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 198—200°. Löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Verliert beim Trocknen bei 100° an Gewicht, vermutlich infolge Lactonbildung. — $Cu(C_6H_{12}O_3N)_2 + H_2O$. Körnige Masse. Zersetzt sich bei 110°.

4. ***Aminoderivat der 2-Oxy-pentan-carbonsäure-(3)*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

5-Diäthylamino-2-oxy-pentan-carbonsäure-(3)-äthylester, β-Oxy-α-[β-diäthylamino-äthyl]-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-[β-Diäthylamino-äthyl]-acetessigsäure-äthylester durch Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam in schwach mineralsaurer Lösung oder durch elektrolytische Reduktion an Bleikathoden in neutraler oder saurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 364038; *C.* **1923** II, 189; *Frdl.* **14**, 1243). — Kp_{10}: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser mit alkal. Reaktion.

5. ***Aminoderivat der 2-Oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

4-Dimethylamino-2-oxy-3-methyl-butan-carbonsäure-(2)-äthylester, γ-Dimethylamino-α-oxy-α.β-dimethyl-buttersäure-äthylester $C_{10}H_{21}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man verseift γ-Dimethylamino-α-oxy-α.β-dimethylbutyronitril mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und kocht das Reaktionsgemisch mit Alkohol (I. G. Farbenind., D. R. P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1698). — Flüssigkeit. Kp: 223—227° (geringe Zersetzung); Kp_9: 95—100°.

γ-Dimethylamino-α-oxy-α.β-dimethyl-butyronitril $C_8H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Blausäure in 4-Dimethylamino-3-methylbutanon-(2) (I. G. Farbenind., D. R. P. 436521; *C.* **1927** I, 357; *Frdl.* **15**, 1698). — Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung. Im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar.

5. Aminoderivate der 6-Oxy-hexan-carbonsäure-(2) $C_7H_{14}O_3 = HO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Amino-6-oxy-hexan-carbonsäure-(2), α-Amino-ε-oxy-α-methyl-n-capronsäure, α-[δ-Oxy-butyl]-alanin $C_7H_{15}O_3N = HO \cdot [CH_2]_4 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Methyl-[δ-oxy-butyl]-keton auf Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser unter Kühlung und Verseifung des erhaltenen α-Amino-ε-oxy-α-methyl-capronitrils mit Salzsäure (ZELINSKI, DENGIN, *B.* **55**, 3359). — Tafeln (aus Wasser). F: 224—226°. — $Cu(C_7H_{14}O_3N)_2 + 2H_2O$. Blaues krystallinisches Pulver (aus absol. Alkohol).

6. Aminoderivate der 4-Oxy-4-äthyl-hexan-carbonsäure-(1) $C_9H_{18}O_3 = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$.

3-Amino-4-oxy-4-äthyl-hexan-carbonsäure-(1), γ-Amino-δ-oxy-δ.δ-diäthyl-n-valeriansäure $C_9H_{19}O_3N = (C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Kochen von linksdrehendem 2-[3-Oxy-pentyl-(3)]-pyrrolidon-(5) mit 20%iger Barytlauge (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 67; *C.* **1928** II, 51). — Prismen (aus Wasser). F: 143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +3,4° (Wasser), —14,5° (0,3 n-Salzsäure).

7. Aminoderivate der 4-Oxy-4-butyl-octan-carbonsäure-(1) $C_{13}H_{26}O_3 = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2C(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$.

3-Amino-4-oxy-4-butyl-octan-carbonsäure-(1), γ-Amino-δ-oxy-δ.δ-dibutyl-n-valeriansäure $C_{13}H_{27}O_3N = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2C(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-[5-Oxy-nonyl-(5)]-pyrrolidon-(5) mit 1n-alkoholischer Kalilauge (KANAO, INAGAWA, *J. pharm. Soc. Japan* **48**, 68; *C.* **1928** II, 51). — Nadeln (aus Äther + Chloroform). F: 147°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform.

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der 1.3-Dioxy-butan-carbonsäure-(1) $C_5H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

4-Amino-1.3-dioxy-butan-carbonsäure-(1), δ-Amino-α.γ-dioxy-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_4N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der 3.5-Dioxy-piperidon-(2)-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 4300) beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure im

Rohr auf 120° (TRAUBE, FISCHER, *A.* **440**, 170). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). F: 183—186° (TR., F.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (TR., F.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (TR., F.). — Gibt beim Erhitzen auf 185° 3.5-Dioxy-piperidon-(2) (TR., F.). Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Pikrinsäure in Wasser das bei 181° schmelzende Pikrat eines Lactons $C_5H_9O_3N$, das beim Behandeln mit Salzsäure wieder in δ-Amino-α.γ-dioxy-n-valeriansäure übergeht (TR., F.). Gibt in alkal. Lösung mit 1 Mol Benzoylchlorid ein siruppöses Monobenzoylderivat $C_{12}H_{15}O_5N$, mit 10 Mol Benzoylchlorid das Tribenzoylderivat (Syst. Nr. 920) (TR., F.). Liefert ein siruppöses Carbanilsäurederivat (TR., F.). — Gibt mit Kupfersulfat und Lauge eine blauviolette Färbung (TOMITA, *H.* **158**, 57). — $Cu_3(C_5H_8O_4N)_2$. Dunkelblaue glasige Masse. Löslich in siedendem Wasser (TR., F.).

δ-Methylamino-α.γ-dioxy-n-valeriansäure $C_6H_{13}O_4N = CH_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der 1-Methyl-3.5-dioxy-piperidon-(2)-carbonsäure-(3) (Syst. Nr. 4300) beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr (TRAUBE, FISCHER, *A.* **440**, 176). Entsteht auch aus α-Brom-δ-methylamino-γ-valerolacton-α-carbonsäure-methylamid (Syst. Nr. 2647) bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Kaliumdicarbonat-Lösung und Barytwasser (TR., F.). — F: 190—193°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Bildet ein dunkelblaues glasiges Kupfersalz.

[KÜHN]

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_4H_6O_5$.

1. *Aminoderivate der 1-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.2)* $C_4H_6O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

2-Amino-1-oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.2), α'-Amino-α-oxy-bernsteinsäure, β-Amino-äpfelsäure, β-Oxy-asparaginsäure $C_4H_7O_5N = HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Die β-Oxy-asparaginsäuren sind bisher in 2 opt.-inakt. Modifikationen und in 2 opt.-akt. Modifikationen bekannt. Nach DAKIN (*J. biol. Chem.* **48**, 273; **50**, 410) sind die von SKRAUP (*B.* **37** [1904], 1596; *H.* **42** [1904], 285; *M.* **25** [1904], 645) und von NEUBERG, SILBERMANN (*H.* **44** [1905], 155) beschriebenen Säuren (vgl. H 521) keine β-Oxy-asparaginsäuren.

a) Rechtsdrehende Anti-β-oxy-asparaginsäure, d-Anti-β-oxy-asparaginsäure. *B.* Aus inaktiver Anti-β-oxy-asparaginsäure über das Strychninsalz (DAKIN, *J. biol. Chem.* **50**, 404). — Prismen (aus Wasser). Die Krystalle werden bei längerem Aufbewahren undurchsichtig. 1 Tl. löst sich in ca. 45 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur. $[\alpha]_D^{20}$: +12,1° (Wasser; c = 2). Die Drehung nimmt bei Zusatz von Salzsäure um ca. 30% zu. — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 125° teilweise in dl-Para-β-oxy-asparaginsäure über. Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Mesoweinsäure. — Strychninsalz $C_4H_7O_5N + C_{21}H_{22}O_2N_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —19,1° (Wasser; c = 1).

b) Linksdrehende Anti-β-oxy-asparaginsäure, l-Anti-β-oxy-asparaginsäure. *B.* Aus den Mutterlaugen der Strychninsalz-Fällung der rechtsdrehenden Form beim Behandeln mit Ammoniak und Ausfällen als Chininsalz (DAKIN, *J. biol. Chem.* **50**, 406). — Prismen (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in ca. 45 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur. $[\alpha]_D^{20}$: —11,9° (Wasser; c = 2). — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 125° teilweise in dl-Para-β-oxy-asparaginsäure über. Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Mesoweinsäure. — Chininsalz $C_4H_7O_5N + C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —95,5° (Wasser; c = 1).

c) Inakt. Anti-β-oxy-asparaginsäure, dl-Anti-β-oxy-asparaginsäure. *B.* Entsteht neben dl-Para-β-oxy-asparaginsäure beim Erwärmen von dl-β-Chlor-äpfelsäure I (S. 290) in mit Ammoniak gesättigter wäßriger Lösung in einem Porzellangefäß im Autoklaven auf dem Wasserbad (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 281). In sehr geringer Menge bei sehr langem Erhitzen einer 25%igen wäßrigen Lösung von Para-β-oxy-asparaginsäure auf 125° (D., *J. biol. Chem.* **48**, 279). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Die Krystalle sind in feuchtem Zustand durchsichtig und opalisieren nach dem Trocknen. 1 Tl. löst sich in 33 Tln. Wasser bei 18°; leicht löslich in heißem Wasser; bildet leicht übersättigte Lösungen (D., *J. biol. Chem.* **48**, 287). — Reduziert Permanganat langsam in saurer, alkalischer oder neutraler Lösung;

die neutralen Salze liefern bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit oder mit Chloramin T Glyoxal und wenig Oxybrenztraubensäure (D., *J. biol. Chem.* **48**, 279). Wird bei 4-stdg. Erhitzen in 25%iger wäßriger Lösung auf 125° teilweise zersetzt und teilweise in dl-Para-β-oxy-asparaginsäure übergeführt, beim Erhitzen mit wenig Salzsäure auf 125° teilweise, beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 125° völlig zersetzt (D., *J. biol. Chem.* **48**, 279). Bei der Einw. von salpetriger Säure bei Zimmertemperatur erhält man Mesoweinsäure (D., *J. biol. Chem.* **48**, 289). Verhindert die Fällung von Eisen und Kupfer durch überschüssiges Alkali (D., *J. biol. Chem.* **48**, 278). Die Lösung in 0,1 n-Natronlauge liefert bei der Einw. von überschüssigem Phenylisocyanat 3-Phenyl-hydantoin-glykolsäure-(5) vom Schmelzpunkt 196—198° (unkorr.) und Diphenylharnstoff (D., *J. biol. Chem.* **48**, 287). Spaltung in die optischen Komponenten über die Strychnin- und Chininsalze: D., *J. biol. Chem.* **50**, 404. — Gibt bei schwachem Erhitzen eine intensive Fichtenspanreaktion (D., *J. biol. Chem.* **48**, 277).

Salze: DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 289. — $Cu_3(C_4H_4O_5N)_2 + 8H_2O$. Hellblaues Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2C_4H_5O_5N$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Zn_3(C_4H_4O_5N)_2 + 7H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $PbC_4H_5O_5N$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Ca(C_4H_6O_5N)_2 + 4H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Schmilzt in siedendem Wasser zu einer gummiartigen Masse. Geht leicht in das neutrale Salz über. — $CaC_4H_5O_5N + 2H_2O$. Körniger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_4H_6O_5N)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 105° ab. 1 Tl. löst sich in ca. 25 Tln. kaltem Wasser. Schmilzt in siedendem Wasser. — $BaC_4H_5O_5N$. Körniges Pulver. Schwer löslich in Wasser.

d) Inakt. Para-β-oxy-asparaginsäure, dl-Para-β-oxy-asparaginsäure. *B.* Über die Bildung aus dl-β-Chlor-äpfelsäure I s. o. bei dl-Anti-β-oxy-asparaginsäure. In geringer Ausbeute bei 4-stdg. Erhitzen einer 25%igen wäßrigen Lösung von dl-Anti-β-oxy-asparaginsäure auf 125° (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 276). — Würfel oder Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 235° unter Bildung einer festen Substanz, die bei 350° noch nicht geschmolzen ist (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 283). 1 Tl. löst sich in 300 Tln. kaltem Wasser; die Löslichkeit steigt bei Gegenwart von Anti-β-oxy-asparaginsäure oder von Verunreinigungen sehr stark an (D., *J. biol. Chem.* **48**, 284). — Reduziert Permanganat langsam in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung; die neutralen Salze liefern bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit oder Chloramin T Glyoxal und wenig Oxybrenztraubensäure (D., *J. biol. Chem.* **48**, 279). Die 25%ige wäßrige Lösung gibt bei sehr langem Erhitzen auf 125° geringe Mengen dl-Anti-β-oxy-asparaginsäure (D., *J. biol. Chem.* **48**, 279). Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure bei Zimmertemperatur Traubensäure (D., *J. biol. Chem.* **48**, 290). Verhindert die Fällung von Eisen und Kupfer durch überschüssiges Alkali (D., *J. biol. Chem.* **48**, 278). Liefert bei der Einw. von überschüssigem Phenylisocyanat in 0,1 n-Natronlauge 3-Phenyl-hydantoin-glykolsäure-(5) vom Schmelzpunkt 201,5—202,5° (unkorr.) und Diphenylharnstoff (D., *J. biol. Chem.* **48**, 284). Über Versuche zur Spaltung in optische Komponenten vgl. DAKIN, *J. biol. Chem.* **50**, 407. — Gibt bei schwachem Erhitzen eine starke Fichtenspanreaktion (D., *J. biol. Chem.* **48**, 284).

Die Alkali- und Magnesiumsalze sind leicht löslich in Wasser (DAKIN, *J. biol. Chem.* **48**, 284). — $Cu_3(C_4H_4O_5N)_2 + 8H_2O$. Hellblaues Pulver. Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 135° völlig ab. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in überschüssigem Alkali mit dunkelblauer Farbe, löslich in überschüssigem Kupferacetat (D., *J. biol. Chem.* **48**, 286). — $Ag_2C_4H_5O_5N$. Flockiger Niederschlag. Ist gegen Licht nicht besonders empfindlich. Unlöslich in Wasser (D., *J. biol. Chem.* **48**, 287). — $Ca(C_4H_6O_5N)_2 + 5H_2O$. Blättchen. Gibt das Krystallwasser im Vakuum bei 120° ab (D., *J. biol. Chem.* **48**, 285). Schwer löslich in Wasser. — Neutrales Calciumsalz. Körniger Niederschlag. Enthält Krystallwasser, das im Vakuum bei 120° abgegeben wird. Schwer löslich in Wasser (D., *J. biol. Chem.* **48**, 285). — $Ba(C_4H_6O_5N)_2 + 3H_2O$. Blättchen oder körniges Pulver (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 135° vollständig. Schwer löslich in Wasser (D., *J. biol. Chem.* **48**, 285). — $BaC_4H_5O_5N$. Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (D., *J. biol. Chem.* **48**, 285). — $Zn_3(C_4H_4O_5N)_2 + 7H_2O$. Gibt das Krystallwasser bei 125° über Phosphorpentoxyd unter 2 mm Druck völlig ab. Sehr schwer löslich in Wasser (D., *J. biol. Chem.* **48**, 286). — Mit Blei und Quecksilber entstehen je nach den Reaktionsbedingungen saure, neutrale oder basische Salze (D., *J. biol. Chem.* **48**, 287). — Cinchoninsalz $C_4H_7O_5N + C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: +122,5° (Wasser; c = 1) (D., *J. biol. Chem.* **50**, 408). — Chininsalz $C_4H_7O_5N + C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Das beim Trocknen im Vakuum bei 120° erhaltene wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. $[\alpha]_D^{20}$: —116° (Wasser; c = 1) (D., *J. biol. Chem.* **50**, 408). — Strychninsalz $C_4H_7O_5N + C_{21}H_{22}O_2N_2 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D^{20}$: —23,2° (D., *J. biol. Chem.* **50**, 407). — Brucinsalz $C_4H_7O_5N + C_{23}H_{26}O_4N_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus absol. Alkohol). Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —23,4° (Wasser; c = 2) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **50**, 408).

2. ***Aminoderivate der 1-Oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_4H_6O_5 = CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

2-Amino-1-oxy-äthan-dicarbonsäure-(1.1), β-Amino-α-oxy-isobernsteinsäure, Oxy-aminomethyl-malonsäure, C-Aminomethyl-tartronsäure $C_4H_7O_5N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Aufbewahren einer konzentrierten wäßrigen Lösung von saurem tartronsaurem Ammonium mit Formaldehyd (MANNICH, BAUROTH, *B.* **55**, 3508). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 138° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser in geringer Menge Brenztraubensäure.

C-[Methylamino-methyl]-tartronsäure $C_5H_9O_5N = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von 2 Mol Tartronsäure mit 1 Mol Methylamin und 2 Mol Formaldehyd-Lösung in Wasser unter Kühlung (MANNICH, BAUROTH, *B.* **55**, 3507). — Nadeln (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei ca. 153°. Schwer löslich in Alkohol, Methanol und Aceton. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd, β-Methylamino-α-oxy-propionsäure und Brenztraubensäure.

C-[Dimethylamino-methyl]-tartronsäure $C_6H_{11}O_5N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von 2 Mol Tartronsäure, 1 Mol Dimethylamin und 2 Mol Formaldehyd in Wasser unter Eiskühlung (MANNICH, BAUROTH, *B.* **55**, 3506). — Tafeln mit 0,5 H_2O (aus verd. Methanol + Äther). Zersetzt sich bei ca. 115°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Methanol, Aceton und Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser Kohlendioxyd, Brenztraubensäure, Dimethylamin und β-Dimethylamino-α-oxy-propionsäure.

2. Aminoderivate der 2-Oxy-propan-dicarbonsäure-(1.3) $C_5H_8O_5 = HO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

1-Amino-2-oxy-propan-dicarbonsäure-(1.3), α-Amino-β-oxy-glutarsäure, β-Oxy-glutaminsäure $C_5H_9O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form (E I 550). *B.* Bei der Hydrolyse des Phosphopeptons $C_{37}H_{62}O_{33}N_9P_3$ aus Casein mit 20%iger Salzsäure (RIMINGTON, *Biochem. J.* **21**, 1188). Weitere Angaben über das Auftreten von β-Oxy-glutaminsäure in den Hydrolysenprodukten von Eiweißstoffen s. bei H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 510. — Isolierung von β-Oxy-glutaminsäure durch Kataphorese bei p_H 5,5: FOSTER, SCHMIDT, *Am. Soc.* **48**, 1712. — Ist sehr hygroskopisch (JONES, JOHNS, *J. biol. Chem.* **48**, 350, 358). Scheinbare Dissoziationskonstanten in wäßr. Lösung bei 25°: k_{s1}: $5,82 \times 10^{-5}$; k_{s2}: $2,76 \times 10^{-10}$; k_b: $2,12 \times 10^{-12}$ (potentiometrisch bestimmt) (KIRK, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **81**, 246). — Oxyglutaminsäure ist nach Ernährungsversuchen an Ratten und Mäusen kein lebenswichtiger Nahrungsbestandteil (ABDERHALDEN, *Pflügers Arch. Physiol.* **195**, 203; *C.* **1922** III, 1234). — Zum Nachweis in Eiweißhydrolysaten als Chloroaurat des N.N-Dimethyl-β-oxy-glutaminsäure-monomethylester-hydroxymethylats vgl. ENGELAND, *H.* **120**, 136.

α-Dimethylamino-β-oxy-glutarsäure-monomethylester-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-β-oxy-glutaminsäure-monomethylester-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_6N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehender β-Oxyglutaminsäure durch erschöpfende Methylierung (ENGELAND, *H.* **120**, 136 Anm.). — Verhalten bei der Methoxylbestimmung nach ZEISEL: E., *H.* **116**, 227. — Chloroaurat $C_9H_{18}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$. $[\alpha]_D$: +19,9° (E., *H.* **120**, 137 Anm.).

α-Dimethylamino-β-oxy-glutarsäure-methylester-äthylester-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-β-oxy-glutaminsäure-methylester-äthylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{23}O_6N = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_3N(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Monomethylester durch Einw. von alkoh. Salzsäure (ENGELAND, *H.* **120**, 136 Anm.). — Chloroplatinat $2C_{11}H_{22}O_5N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle.

3. Aminoderivate der 3-Oxy-butan-dicarbonsäure-(1.1) $C_6H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

1.4-Diamino-3-oxy-butan-dicarbonsäure-(1.1), α.δ-Diamino-γ-oxy-propylmalonsäure $C_6H_{12}O_5N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(NH_2)(CO_2H)_2$. Diese Konstitution kommt vielleicht der als α.δ-Diamino-γ-valerolacton-α-carbonsäure (Syst. Nr. 2647) beschriebenen Verbindung zu (TRAUBE, JOHOW, TEPOHL, *B.* **56**, 1865).

4. Aminoderivate der 3-Oxy-pentan-dicarbonsäure-(1.5) $C_7H_{12}O_5 = HO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

1-Amino-3-oxy-pentan-dicarbonsäure-(1.5), α-Amino-γ-oxy-pimelinsäure $C_7H_{13}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von

ε(?)-Brom-γ-oxy-pimelinsäurelacton-methylester (Syst. Nr. 2619) mit konz. Bromwasserstoffsäure und Erhitzen der entstandenen Säure mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100°, neben anderen Produkten (LEUCHS, NAGEL, *B.* **55**, 2955). — Amorphe, süß schmeckende Substanz. Reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — $CuC_7H_{11}O_5N + H_2O$. Hellblaue Blättchen. Verliert das Krystallwasser im Vakuum bei 105°. Löslich in heißem Wasser.

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_6H_{12}O_6$.

1. ***Aminoderivate der 2.3.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_6 = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

1-Amino-2.3.4.5-tetraoxy-pentan-carbonsäure-(1), α-Amino-β.γ.δ.ε-tetraoxy-n-capronsäure $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot[CH(OH)]_3\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Dextro-d-ribohexosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(H)(NH_2)\cdot CO_2H$

(vgl. E I 551). Zur Konfiguration vgl. LEVENE, *J. biol. Chem.* **63**, 99. — *B.* Entsteht neben Lävo-d-ribohexosaminsäure aus d-Ribosimin (Syst. Nr. 4750 C) beim Behandeln mit Blausäure in Gegenwart von Ammoniak bei 30° und nachfolgenden Verseifen mit konz. Salzsäure; aus der wäßr. Lösung des Säuregemisches wird Lävo-d-ribohexosaminsäure durch direkte Krystallisation, Dextro-d-ribohexosaminsäure durch Fällen der Mutterlaugen mit Methanol gewonnen (LEVENE, CLARK, *J. biol. Chem.* **46**, 25; L., *Bio. Z.* **124**, 50, 55). Aus dem Hydrochlorid des Dextro-d-ribohexosaminsäure-lactons bei der Einw. von überschüssigem Barytwasser (L., CL., *J. biol. Chem.* **46**, 30; L., *Bio. Z.* **124**, 57). — Krystalle (aus Methanol). F: 186° (L., CL.; L., *Bio. Z.* **124**, 56). Leicht löslich in Wasser (L., CL.; L., *Bio. Z.* **124**, 55). $[\alpha]_D^{20}$: +12,5° (Wasser; c = 2) (L., CL.; L., *Bio. Z.* **124**, 56); $[\alpha]_D^{0}$: +2,0° (5%ige Natronlauge; c = 2,5) (L., *J. biol. Chem.* **59**, 126). — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension das Lacton der Dextro-d-ribohexosaminsäure; in Gegenwart von Benzaldehyd entsteht daneben Dibenzyliden-dextro-d-ribohexosaminsäure-äthylester (s. u.) (L., CL.; L., *Bio. Z.* **124**, 57).

Dibenzyliden-dextro-d-ribohexosaminsäure-äthylester $C_{22}H_{25}O_6N$. *B.* Aus Dextro-d-ribohexosaminsäure und Benzaldehyd beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension, neben dem Lacton der Dextro-d-ribohexosaminsäure (LEVENE, CLARK, *J. biol. Chem.* **46**, 30; L., *Bio. Z.* **124**, 57). — $C_{22}H_{25}O_6N + HCl$. Nadeln. F: 221° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: —26,0° (Methanol; c = 1).

b) ***Lävo-d-ribohexosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(NH_2)(H)\cdot CO_2H$

vgl. E I 551). Zur Konfiguration vgl. LEVENE, *J. biol. Chem.* **63**, 100. — *B.* Bildung aus d-Ribosimin s. o. bei Dextro-d-ribohexosaminsäure. Aus dem Hydrochlorid des Lävo-d-ribohexosaminsäure-lactons beim Behandeln mit überschüssigem Barytwasser (LEVENE, CLARK, *J. biol. Chem.* **46**, 28; L., *Bio. Z.* **124**, 56). — Tafeln (aus Wasser). F: 212° (unkorr.; Zers.) (L., CL., *J. biol. Chem.* **46**, 27; L., *Bio. Z.* **124**, 55). — Löslich in Wasser, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (L., CL.; L., *Bio. Z.* **124**, 55). $[\alpha]_D^{20}$: —26° (Wasser; c = 2) (L., CL.; L., *Bio. Z.* **124**, 55); $[\alpha]_D^{0}$: —15,0° (5%ige Natronlauge; c = 2,5) (L., *J. biol. Chem.* **59**, 126). — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension das Lacton der Lävo-d-ribohexosaminsäure (L., CL.; L., *Bio. Z.* **124**, 55).

c) ***d-Glucosaminsäure, Chitosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N = HO\cdot CH_2\cdot C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(H)(NH_2)\cdot CO_2H$ (H 522; E I 551). Zur Konfiguration vgl. LEVENE, *J. biol. Chem.* **63**, 99; LUTZ, JIRGENSONS, *B.* **65** [1932], 790; KARRER, MAYER, *Helv.* **20** [1937], 407. — *B.* Aus 1-Benzyliden-2-chlor-gluconsäure-äthylester beim Erhitzen mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak auf 95° im Rohr und Kochen des Reaktionsprodukts mit 2%iger Schwefelsäure (LEVENE, *J. biol. Chem.* **53**, 453, 461). Aus 1-Benzyliden-2-diazo-gluconsäure-äthylester beim Behandeln mit Aluminiumamalgam in Isopropylalkohol und nach-

folgenden Erwärmen mit 2%iger Schwefelsäure (LEVENE, *J. biol. Chem.* **54**, 810). — $[\alpha]_D^{0}$: —1,3° (5%ige Natronlauge; c = 5) (L., *J. biol. Chem.* **59**, 126).

H OH H H

d) ***Dextro-d-xylohexosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N$ = HO·CH₂·C——C——C——C·CO₂H

OH H OH NH₂

(E I 551). Zur Konfiguration vgl. LEVENE, *J. biol. Chem.* **63**, 99. — $[\alpha]_D^{0}$: —16° (5%ige Natronlauge; c = 2,5) (L., *J. biol. Chem.* **59**, 126).

H OH OH NH₂

e) ***Epichondrosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N$ = HO·CH₂·C——C——C——C·CO₂H (E I 552).

OH H H H

Zur Konfiguration vgl. LEVENE, *J. biol. Chem.* **63**, 100. — $[\alpha]_D^{0}$: —1,8° (5%ige Natronlauge; c = 2,5) (L., *J. biol. Chem.* **59**, 126).

H H OH NH₂

f) ***Epichitosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N$ = HO·CH₂·C——C——C——C·CO₂H (E I 551).

OH OH H H

Zur Konfiguration vgl. LEVENE, *J. biol. Chem.* **63**, 100. — $[\alpha]_D^{0}$: —5,0° (5%ige Natronlauge; c = 5) (L., *J. biol. Chem.* **59**, 126).

H OH H NH₂

g) ***Lävo-d-xylohexosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N$ = HO·CH₂·C——C——C——C·CO₂H

OH H OH H

(E I 552). Zur Konfiguration vgl. LEVENE, *J. biol. Chem.* **63**, 100. — *B.* Aus dem Hydrochlorid des Benzyliden-d-lävo-xylohexosaminsäure-lactons (vgl. E I **19**, 820) beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad (L., *J. biol. Chem.* **36** [1918], 86; *Bio. Z.* **124**, 54). — $[\alpha]_D^{0}$: + 2,0° (5%ige Natronlauge; c = 2,5) (L., *J. biol. Chem.* **59**, 126). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Lävo-d-xylohexosaminsäure und Benzaldehyd erhält man das Hydrochlorid des Benzyliden-lävo-d-xylohexosaminsäure-lactons (L., *J. biol. Chem.* **36**, 86; *Bio. Z.* **124**, 54).

h) ***d-Galaktosaminsäure, Chondrosaminsäure*** $C_6H_{13}O_6N$ =

H OH OH H

HO·CH₂·C——C——C——C·CO₂H (E I 552). Zur Konfiguration vgl. LEVENE, *J. biol. Chem.*

OH H H NH₂

63, 99; KARRER, MAYER, *Helv.* **20** [1937], 407. — $[\alpha]_D^{0}$: —15° (5%ige Natronlauge; c = 2,5) (LEVENE, *J. biol. Chem.* **59**, 126).

2. ***Aminoderivat der 1.3.4.5-Tetraoxy-pentan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_6$ = HO·CH₂·[CH(OH)]₂·CH₂·CH(OH)·CO₂H.

3-Amino-1.3.4.5-tetraoxy-pentan-carbonsäure-(1), β-Amino-α.γ.δ.ε-tetraoxy-

H H NH₂ H

n-capronsäure, 3-Amino-d-gluconsäure $C_6H_{13}O_6N$ = HO·CH₂·C——C——C——C·CO₂H.

OH OH H OH

Zur Konfiguration vgl. a. PEAT, WIGGINS, *Soc.* **1938**, 1811. — *B.* Man erwärmt 3-Amino-1.2;5.6-diisopropyliden-d-glucose mit 2%iger Salzsäure auf 70° und behandelt das Reaktionsprodukt unter allmählichem Erwärmen auf Siedetemperatur mit Quecksilberoxyd (FREUDENBERG, BURKHART, BRAUN, *B.* **59**, 718). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168° (Zers.); $[\alpha]_{546}^{18}$: +13° (Wasser; c = 3) (F., B., B.).

3. ***Aminoderivat der 1.2.3.4-Tetraoxy-pentan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{12}O_6$ = CH₃·[CH(OH)]₄·CO₂H.

5-Amino-1.2.3.4-tetraoxy-pentan-carbonsäure-(1), ε-Amino-α.β.γ.δ-tetraoxy-

H OH OH H

n-capronsäure, 6-Amino-galaktonsäure $C_6H_{13}O_6N$ = H₂N·CH₂·C——C——C——C·CO₂H.

OH H H OH

Zur Konstitution vgl. FREUDENBERG, SMEYKAL, *B.* **59**, 101. — *B.* Aus 6-Amino-galaktose beim Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd in Wasser auf dem Wasserbad und anschließenden kurzen Kochen (FREUDENBERG, DOSER, *B.* **58**, 298). — Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_{546}^{18}$: +9,2° (0,2 n-Natronlauge; c = 4) (F., D.). 1 Tl. löst sich in etwa 80 Tln. siedendem Wasser (F., D.). Reagiert neutral (F., D.). [GAEDE]

I. Amino-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivate der γ-Oxo-n-capronsäure*** $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

ε-Dimethylamino-γ-oxo-capronsäure, δ-Dimethylaminomethyl-lävulinsäure $C_8H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einw. von Paraformaldehyd auf ein auf 100—110° erhitztes Gemisch äquimolekularer Mengen Lävulinsäure und Dimethylaminhydrochlorid und folgendes Erhitzen im Vakuum auf 110° (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1114). — Das Hydrochlorid läßt sich mit konz. Salzsäure unzersetzt eindampfen, ist aber gegen Alkalien sehr empfindlich. Es liefert beim Abdampfen mit Salpetersäure Bernsteinsäure. Läßt sich mit Zinn und Salzsäure nicht reduzieren. Das Hydrochlorid liefert bei längerem Erhitzen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad 1-Phenyl-pyrazolin-[β-propionsäure]-(3)-phenylhydrazid (Syst. Nr. 3642). — $C_8H_{15}O_3N + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Aceton. Reagiert stark sauer. — Pikrat $C_8H_{15}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 140—143°. Schwer löslich in Wasser.

Semicarbazon $C_9H_{18}O_3N_4 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. — Hydrochlorid $C_9H_{18}O_3N_4 + HCl + H_2O$. Das Krystallwasser wird beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator abgegeben. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 165° (MANNICH, BAUROTH, *B.* **57**, 1115).

α-[β-Diäthylamino-äthyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei langsamem Versetzen einer Lösung von Natriumäthylat und Acetessigester mit Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin bei 50° und anschließendem Kochen (I. G. Farbenind., D. R. P. 486079; *C.* **1930** I, 1006; *Frdl.* **16**, 2685). — Kp_5: 115° bis 120°.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

Aminoderivat der α-Methyl-α-allyl-acetessigsäure $C_8H_{12}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-Dimethylaminomethyl-α-allyl-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{21}O_3N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Allyl-acetessigester, Dimethylamin und Formaldehyd in Wasser unter Kühlung (MANNICH, GOLLASCH, *A.* **453**, 179, 185). — Eigenartig riechendes Öl. Kp_{15}: 128—130°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird durch Wasser und andere verseifende Mittel unter Abspaltung der basischen Gruppe zersetzt. Mit Hydroxylaminhydrochlorid tritt keine Oximbildung, sondern Spaltung ein. Liefert bei Einw. von Brom in Chloroform unter guter Kühlung 1-Methyl-2-brommethyl-4-acetyl-4-carbäthoxy-pyrrolidin-brommethylat. — $C_{12}H_{21}O_3N + HBr$. Schuppen (aus Aceton). F: 134°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivat der Oxalessigsäure $C_4H_4O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Imino-amino-bernsteinsäure-dinitril bzw. **Diaminomaleinsäure-dinitril (tetramolekulare Blausäure)** $C_4H_4N_4 = H_2N \cdot CH(CN) \cdot C(CN):NH$ bzw. $H_2N \cdot C(CN):C(CN) \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der H **4**, 470 als Amino-malonsäure-dinitril $H_2N \cdot CH(CN)_2$, von BEDEL (*C. r.* **176**, 168; *Bl.* [4] **35**, 340) als Amino-malonsäure-dinitril-hydrocyanid $H_2N \cdot CH(CN)_2 + HCN$ formulierten Verbindung zu (HINKEL, RICHARDS, THOMAS,

Soc. **1937**, 1433; Hi., *Soc.* **1939**, 492; Hi., Watkins, *Soc.* **1940**, 1206; vgl. a. Gryszkiewicz-Trochimowski, *Roczniki Chem.* **8**, 167; *C.* **1928** II, 440; *Soc.* **1938**, 1466). Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Methanol bestimmt (Be., *C. r.* **176**, 170; *Bl.* [4] **35**, 344). — Zur Bildung aus Blausäure oder deren Polymerisationsprodukten in Anwesenheit von Katalysatoren vgl. Gry.-Tro., Semenzow, Ж. **55**, 547; *C.* **1925** II, 805; Gry.-Tro., *Roczniki Chem.* **8**, 169; *C.* **1928** II, 440; Bedel, *C. r.* **176**, 168; *Bl.* [4] **35**, 340; Fialkow, *Bl.* [4] **41**, 1210; Ж. **59**, 716. — Krystalle (aus Wasser). F: 179° (Maquennescher Block) (Be.), 182° (Fi.). Löslichkeit in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln: Be. — Ist in trocknem Zustand am Licht beständig, wandelt sich in feuchtem Zustand in eine schwarze Substanz um (Bedel). Beginnt bei 150° sich zu zersetzen und gibt beim Erhitzen auf 180° im Vakuum, an der Luft oder im Wasserstoffstrom Ammoniak, Blausäure und einen schwarzen, an der Luft sich rasch zersetzenden Rückstand der ungefähren Zusammensetzung $(CHN)_x$ (Be.). Aus der wäßr. Lösung scheidet sich nach einigen Stunden ein brauner flockiger Niederschlag ab (Be.). — Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoff entwickeln pro Mol 1 Mol Cyanwasserstoff (Be.). Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge und Chloroform tritt Carbylamin-Geruch auf (Be.). Gibt beim Kochen mit Bariumhydroxyd Ammoniak, Bariumoxalat, Bariumcarbonat und das Bariumsalz des Glykokolls (Be.). Die saure Lösung gibt mit Silbernitrat in der Wärme einen Niederschlag von Silbercyanid (Be.). Kupfersulfat-Lösung gibt in der Kälte vorübergehende Violettfärbung, dann Gelbfärbung und Abscheidung eines braunen Niederschlags von $CuC_4H_2N_4$ (Be.). Mit Jod-Kaliumjodid-Lösung entwickelt sich in der Wärme unter Entfärbung Cyanwasserstoff (Be.). Liefert beim Diazotieren 1.2.3-Triazol-dicarbonsäure-(4.5)-dinitril (Syst. Nr. 3917) (Gryszkiewicz-Trochimowski, Ж. **55**, 548; *C.* **1925** II, 818). Gibt mit Glyoxal in heißem Wasser 2.3-Dicyan-pyrazin (Gry.-Tro., *Roczniki Chem.* **8**, 172; *C.* **1928** II, 440). Gibt mit Kaliumwismutjodid in wäßr. Lösung einen braunen Niederschlag (Bedel, *Bl.* [4] **35**, 350). — Giftwirkung: Bedel, *C. r.* **176**, 1927; *J. Pharm. Chim.* [7] **30**, 189; *C.* **1924** II, 2864. — $CuC_4H_3N_4$. Brauner Niederschlag, der sich in der Wärme unter Verbreitung von Carbylamingeruch schwarz färbt. Löst sich in verd. Schwefelsäure oder Salzsäure mit gelber Farbe unter Blausäure-Entwicklung, in wäßr. Ammoniak mit grünblauer Farbe. Unlöslich in kalter Natronlauge; mit heißer Natronlauge entsteht Ammoniak (Be.).

K. Amino-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

1. Aminoderivate der Äthansulfonsäure $C_2H_6O_3S = CH_3\cdot CH_2\cdot SO_3H$.

2-Amino-äthan-sulfonsäure-(1), Taurin $C_2H_7O_3NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 528; E I 554). Für die von Taurin abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch folgende Stellungsbezeichnung gebraucht: $H_2N\cdot \overset{\alpha}{C}H_2\cdot \overset{\beta}{C}H_2\cdot SO_3H$. — *V.* In den Gonaden der Qualle Rhizostoma Cuvieri (Haurowitz, *H.* **122**, 155). Im Muskelfleisch der Crustacee Palinurus japonicus (Okuda, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 61; *C.* **1925** I, 1091). Im Muskelfleisch der Molluske Loligo breekeri (O., *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 64; *C.* **1925** I, 1091). In Octopus octopodia (Morizawa, *Acta Sch. med. Univ. Kioto* **9**, 294; *C.* **1928** II, 2479). In den Muskeln von Eledone moschata (Ackermann, Holtz, Kutscher, *Z. Biol.* **80**, 159; *C.* **1924**, I, 1816). Im Fleisch des Fisches Katsuwonus pelamis (= Gymnosarda affinis) (O., *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 14; *C.* **1925** I, 1091). Im Heringsfleisch (Berner, *H.* **110**, 172). — *B.* Man hydrolysiert 2-Brom-äthan-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Wasser und behandelt dann mit wäßr. Ammoniak (Marvel, Bailey, Sparberg, *Am. Soc.* **49**, 1836). Beim Behandeln von β-Brom-äthylamin mit Ammoniumsulfit-Lösung auf dem Wasserbad (Reychler, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 247; *C.* **1923** III, 430). — *Darst.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf das Natriumsalz der 2-Brom-äthan-sulfonsäure-(1); Ausbeute: 48—55% (M., B., Sp.; M., B., *Org. Synth.* **10** [1930], 98). Aus β-Brom-äthylamin-hydrobromid und Natriumsulfit auf dem Wasserbad; Ausbeute: 68—73% (Cortese, *Org. Synth.* **18** [1938], 77). Zur Darstellung aus Natriumtauroglykocholat vgl. Kermack, Slater, *Biochem. J.* **21**, 1065.

Piezoelektrischer Effekt: Hettich, Schleede, *Z. Phys.* **50**, 253; *C.* **1929** I, 1893. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: Reychler, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 250; *C.* **1923** III, 430. Dielektr.-Konst. wäßr. Lösungen bei 18°: Hedestrand, *Ph. Ch.* **135**, 43. Elektrische Leitfähigkeit von Taurin und einem Gemisch mit der äquimolekularen Menge Betain in Wasser bei 18°: R. Scheinbare Dissoziationskonstanten bei 25° k_s: $1,4\times 10^{-9}$ (aus Hydrolyse-Messungen) (Winkelblech, *Ph. Ch.* **36** [1901], 546); k_s: $1,8\times 10^{-9}$, k_b: ca. 3×10^{-13}

(potentiometrisch ermittelt) (ANDREWS, SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **73**, 653); bei 18°(?) k_s: $5{,}77 \times 10^{-10}$ (aus Hydrolyse-Messungen) (JOSEPHSON, *Acta med. scand.* **68**, 286; *C.* **1929** II, 25). Wahre Dissoziationskonstanten K_S: ca. 1, K_B: $10^{-5,1}$ (Umrechnung der Werte von WINKELBLECH) (BJERRUM, *Ph. Ch.* **104**, 152). — Entwickelt mit Natriumhypobromit-Lösung keinen Stickstoff (CORDIER, *M.* **47**, 338). — Taurin wird nach Verfütterung an Hunde im Harn unverändert ausgeschieden (C. L. A. SCHMIDT, CLARK, *J. biol. Chem.* **53**, 199; 200; SCHM., CERECEDO, *Pr. Soc. exp. Biol. Med.* **25**, 270; *C.* **1929** II, 324; vgl. SCHM., ALLEN, *J. biol. Chem.* **42**, 55). Weitere Angaben über biochemisches und physiologisches Verhalten s. bei H. MAHN in E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. XII [Berlin 1930], S. 599; E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1034. — Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystallform: BEHRENS-KLEY, Organische mikrochemische Analyse [Leipzig 1922], S. 363. Colorimetrische Bestimmung nach der Methode von FOLIN, WU (*J. biol. Chem.* **51**, 380): ROSENTHAL, LAUTERBACH, *Ar. Pth.* **101**, 5; *C.* **1924** I, 2292. Titrimetrische Bestimmung mit 0,1 n-alkoholischer Salzsäure in wäßr. Aceton bei Gegenwart von Naphthylrot als Indikator: LINDERSTRØM-LANG, *C. r. Trav. Carlsberg* **17** [1927/29], Nr. 4, S. 14. Verhalten bei der Titration gegen Thymolblau und Alizaringelb für sich ober im Gemisch mit Aminosäuren und Dipeptiden: FELIX, MÜLLER, *H.* **171**, 6. Bestimmung in Muskeln: OKUDA, SANADA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* **7**, 77; *C.* **1925** I, 1110.

N.N-Dimethyl-taurin $C_4H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (H 530). *B.* Beim Kochen von Taurin mit Methyljodid, Natriumcarbonat und Magnesiumoxyd in Wasser auf dem Wasserbad, neben dem Salz $2C_4H_{11}O_3NS + NH_4I + 5H_2O$ (s. u.) (TERAOKA, *H.* **145**, 239). — Tafeln (aus Essigester), Prismen (aus Methanol). F: 315—316°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in heißem Methanol und Essigester, unlöslich in Alkohol. — $2C_4H_{11}O_3NS + NH_4I + 5H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr unbeständig.

N-Acetyl-taurin $C_4H_9O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Taurin und Essigsäureanhydrid in alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (TERAOKA, *H.* **145**, 242). — $NaC_4H_8O_4NS$. Sehr hygroskopische Nadeln. F: 233—234°. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, löslich in Eisessig und Methanol, schwer in Essigester und Alkohol.

2. Aminoderivat der Propan-sulfonsäure-(2) $C_3H_8O_3S = (CH_3)_2CH\cdot SO_3H$.

1-Amino-propan-sulfonsäure-(2), β-Methyl-taurin $C_3H_9O_3NS = H_2N\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_3H$ (H 531; E I 555). *B.* Beim Erwärmen von 5-Methyl-thiazolidon-(2) oder des entsprechenden Benzylidenhydrazons (Syst. Nr. 4271) mit überschüssigem Bromwasser auf dem Wasserbad (DE, *Quart. J. indian chem. Soc.* **4**, 10; *C.* **1927** II, 427).

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

1-Amino-äthan-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2), α-Amino-β-sulfo-propionsäure, Cysteinsäure $C_3H_7O_5NS = H_2N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot SO_3H$.

a) Inaktive Form. *B.* Bei der Oxydation von inakt. Cystin mit Brom und Wasser (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 435). Beim Oxydieren von entfettetem Menschenhaar mit 2%iger Kaliumpermanganat-Lösung und Kochen des neben „Oxyprotosulfonsäure" entstandenen Reaktionsprodukts mit rauchender Salzsäure (LISSIZIN, *H.* **173**, 309). — Zersetzt sich von 245° an ohne zu schmelzen (Go., Ho.). Unlöslich in Alkohol (LI). — Gibt mit basischem Bleiacetat einen Niederschlag (LI.). — $Ba(C_3H_6O_5NS)_2 + H_2O$ (bei 110°). Krystalle (LI.). — $Cu(OH)\cdot C_3H_6O_5NS$ (bei 110°). Krystalle (LI.).

b) Aktive Form (H 533). *B.* Durch Einw. von überschüssiger 1—3%iger Chlordioxyd-Lösung auf l(—)-Cystin in Wasser unter Kühlung (E. SCHMIDT, HAAG, SPERLING, *B.* **58**, 1400). Bei der Oxydation von l(+)-Cystein mit Bromwasser oder mit Natriumbromid und Kaliumbromat in salzsaurer Lösung (OKUDA, *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo* 7 [1919], 70). — Nadeln (aus verd. Alkohol) (GORTNER, HOFFMAN, *J. biol. Chem.* **72**, 435). Scheinbare Konstante der sauren Dissoziation der 1. Stufe k_s^{25}: $1{,}3 \times 10^{-2}$, der 2. Stufe k_s^{25}: 2×10^{-9}, der basischen Dissoziation k_b: ca. 2×10^{-12} (potentiometrisch bestimmt) (ANDREWS, C. L. A. SCHMIDT, *J. biol. Chem.* **73**, 655).

X. Hydroxylamine.

A. Monohydroxylamine.

1. Monohydroxylamine $C_nH_{2n+3}ON$.

1. Hydroxylaminomethan, N-Methyl-hydroxylamin, β-Methyl-hydroxylamin $CH_5ON = CH_3 \cdot NH \cdot OH$ (H 534). *B.* Das Oxalat entsteht durch Hydrierung von Nitromethan in Gegenwart von palladiniertem Bariumsulfat in wäßr. Oxalsäure (E. SCHMIDT, ASCHERL, MAYER, *B.* **58**, 2432). Durch Erhitzen von N-Methyl-hydroxylamin-O.N-disulfonsäure mit verd. Schwefelsäure auf ca. 135° (TRAUBE, SCHULZ, *B.* **56**, 1859). Neben 3-Nitrobenzoesäure-dimethylamid durch Kochen von N.N-Dimethyl-3-nitro-benzamidoxim mit Methyljodid und Silberoxyd in Benzol (BRADY, PEAKIN, *Soc.* **1929**, 2268). — Reduziert Fehlingsche Lösung bereits in der Kälte (TR., SCHU.); die Reduktion in der Wärme verläuft nicht in stöchiometrischem Verhältnis (BR., GOLDSTEIN, *Soc.* **1926**, 2407). Wird in alkal. Lösung durch Eisen(II)-hydroxyd rasch, durch Zinn(II)-hydroxyd langsam zu Methylamin reduziert (KJELLIN, *Svensk kem. Tidskr.* **33**, 218; *C.* **1922** III, 340). Gibt bei der Destillation mit starker Kalilauge Methylamin, Ameisensäure und Ammoniak (KJ., *Svensk kem. Tidskr.* **33**, 224). Liefert mit Benzaldehyd in alkal. Lösung N-Methyl-isobenzaldoxim (TR., SCHU.). Läßt sich mit Jod-Kaliumjodid-Lösung bei Gegenwart von Natriumdicarbonat titrieren (BR., G.).

$CH_5ON + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 87° (TRAUBE, SCHULZ, *B.* **56**, 1860), 88—89° (BRADY, GOLDSTEIN, *Soc.* **1926**, 2407). — $2CH_5ON + H_2SO_4$. F: 130° (TR., SCHU.). Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Wasser und heißem Methanol. — Oxalat $2CH_5ON + C_2H_2O_4$. Wenig hygroskopische Krystalle (aus Wasser oder heißem 96%igem Alkohol). F: 158° (Zers.) bei langsamem Erhitzen (SCHMIDT, ASCHERL, MAYER, *B.* **58**, 2432), 159° (TR., SCHU.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, kaum löslich in Äther (TR., SCHU.). — d-Tartrat $CH_5ON + C_4H_6O_6$. Prismen (aus Wasser). F: 235° (LINDEMANN, TSCHANG, *B.* **60**, 1727). — Pikrat $CH_5ON + C_6H_3O_7N_3$. Schmilzt nach KJELLIN (*B.* **26** [1893], 2383; vgl. H **6**, 288) bei 128—130°, nach TRAUBE, SCHULZ bei 268°.

O.N-Dimethyl-hydroxylamin $C_2H_7ON = CH_3 \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$ (H 534). *B.* Durch Verseifung von O.N-Dimethyl-oxyurethan mit alkoh. Kalilauge (MAJOR, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 1480). — Kp: 42—43° (M., F.). — Liefert mit Methyljodid in Äther Trimethylhydroxylamin (JONES, M., *Am. Soc.* **50**, 2744). Bei 9-tägiger Behandlung mit Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur entsteht O.N-Dimethyl-N-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin (J., M., *Am. Soc.* **49**, 1532).

N.N-Dimethyl-hydroxylamin $C_2H_7ON = (CH_3)_2N \cdot OH$. *B.* Durch Einw. einer äther. Lösung von Äthylnitrat auf Methylmagnesiumjodid, erst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEPWORTH, *Soc.* **119**, 255). Entsteht analog aus Äthylenglykoldinitrat, aus Glycerintrinitrat oder aus Pentaerythrittetranitrat und Methylmagnesiumjodid (H.). — Unangenehm ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 94,5—95,5° (korr.). D^{15}: 0,8877. Leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch. Mit Wasserdampf flüchtig. — Reduziert, besonders bei gelindem Erwärmen, Fehlingsche Lösung; ammoniakalische Silbernitrat-Lösung wird augenblicklich bei Zimmertemperatur reduziert. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Dimethylamin reduziert. — $C_2H_7ON + HCl$. Tafeln (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 102° (korr.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, fast unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Oxalat $2C_2H_7ON + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Methanol). F: 154°. Leicht löslich in Wasser, warmem Methanol und Alkohol; schwer in heißem Aceton; fast unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Trimethylhydroxylamin $C_3H_9ON = (CH_3)_2N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus O.N-Dimethyl-hydroxylamin und Methyljodid in Äther (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **50**, 2744). — Fischartig riechende Flüssigkeit. Kp: 30°. — Reduziert nicht ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190° in Formaldehyd, Methylamin und

Methylchlorid. Liefert mit Methyljodid Methoxy-trimethyl-ammoniumjodid. — C_3H_9ON + HCl. Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. — $2C_3H_9ON + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 159° (Zers.).

Methoxy-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_4H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(O\cdot CH_3)\cdot OH$ (H 4, 50; E I 4, 325). *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylhydroxylamin und Methyljodid (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* 50, 2746). — Ist eine starke Base (STEWART, MAESER, *Am. Soc.* 46, 2587). — Bei der Elektrolyse des Jodids in Agar-Lösung mit Salzsäure an der Kathodenseite erhält man Methoxy-trimethyl-ammoniumchlorid (NOYES, HIBBEN, *Am. Soc.* 45, 359). Das Jodid liefert mit Natrium-triphenylmethyl in absol. Äther Trimethylamin, Triphenylmethan, $\beta.\beta.\beta$-Triphenyl-äthylalkohol und geringe Mengen anderer Produkte (J., SEYMOUR, *Am. Soc.* 50, 1152). — Jodid $C_4H_{12}ON\cdot I$. Zersetzt sich bei ca. 162° (J., MAJ.), 165° (ST., M.). Löslich in heißem Alkohol (J., MAJ.). Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: ST., M. — $C_4H_{12}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (N., H.).

Äthoxy-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_5H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(O\cdot C_2H_5)\cdot OH$ (E I 4, 325). *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Äthylbromid auf Trimethylaminoxyd in kalter alkoholischer Lösung (NOYES, HIBBEN, *Am. Soc.* 45, 358). Zur Reindarstellung des Jodids aus Trimethylaminoxyd und Äthyljodid vgl. STEWART, MAESER, *Am. Soc.* 46, 2586. Eine alkoh. Lösung der Base entsteht aus dem Bromid durch Behandeln mit Silberoxyd in Alkohol (N., H.). — Ist eine starke Base (ST., M.). — Elektrische Leitfähigkeit der freien Base und des Gemischs mit dem Bromid in Wasser bei 25°: NOYES, *Am. Soc.* 47, 3026. Die Halogenide liefern bei der Elektrolyse in Alkohol und Agar mit Salzsäure an der Kathodenseite Äthoxy-trimethyl-ammoniumchlorid (N., H.). — Jodid $C_5H_{14}ON\cdot I$. Blättchen (aus Methanol, Alkohol, Butylalkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 135—136° (ST., M.). Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: ST., M. Zersetzt sich nicht bei einstündigem Erhitzen mit Eisessig auf 100°. Entwickelt beim Erhitzen mit Alkalilauge Acetaldehyd. — $C_5H_{14}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser) (N., H.).

Propyloxy-trimethyl-ammoniumhydroxyd $C_6H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ s. E I 4, 325.

O.N-Dimethyl-hydroxylamin-N-carbonsäure-äthylester, N-Methoxy-N-methyl-urethan, O.N-Dimethyl-oxyurethan $C_5H_{11}O_3N = CH_3\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$ (H 535). *B.* Aus N-Oxy-urethan und Dimethylsulfat in 20%iger Kalilauge unterhalb 25° (MAJOR, FLECK, *Am. Soc.* 50, 1479). — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge O.N-Dimethyl-hydroxylamin.

N-Methyl-hydroxylamin-O.N-disulfonsäure $CH_5O_7NS_2 = HO_3S\cdot N(CH_3)\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht durch Einw. von Methyljodid oder Dimethylsulfat auf das Dikaliumsalz der Hydroxylamin-O.N-disulfonsäure in überschüssiger Kalilauge (TRAUBE, SCHULZ, *B.* 56, 1858). — Das Dikaliumsalz liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf ca. 135° N-Methyl-hydroxylamin. — $K_2CH_3O_7NS_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

2. Hydroxylaminoäthan, N-Äthyl-hydroxylamin, β-Äthyl-hydroxylamin

$C_2H_7ON = C_2H_5\cdot NH\cdot OH$ (H 535; E I 556). Gibt bei der Destillation mit starker Kalilauge Äthylamin, Essigsäure, Ammoniak und geringe Mengen Acetaldehyd (KJELLIN, *Svensk kem. Tidskr.* 33, 225; *C.* 1922 III, 340). Die Lösung in Alkohol liefert beim Kochen mit Natriumarsenit-Lösung Äthylamin (GUTMANN, *B.* 55, 3011; *Fr.* 66, 233). Wird in alkal. Lösung durch Eisen(II)-hydroxyd rasch, durch Zinn(II)-hydroxyd langsam zu Äthylamin reduziert (KJ., *Svensk kem. Tidskr.* 33, 218). — $C_2H_7ON + HCl$. Äußerst hygroskopische Nadeln. F: 37° (KJ., *Svensk kem. Tidskr.* 33, 228).

O.N-Diäthyl-hydroxylamin $C_4H_{11}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ (H 536, E I 556). *B.* Durch Verseifung von O.N-Diäthyl-oxyurethan mit alkoh. Kalilauge (MAJOR, FLECK, *Am. Soc.* 50, 1480). Bei der Hydrolyse von N-Rhodan-O.N-diäthyl-hydroxylamin (S. 957) mit 2%iger Salzsäure (JONES, FL., *Am. Soc.* 50, 2023). — Der Siedepunkt wird durch Wasser auf 74° erniedrigt (M., FL.). — Liefert beim Erhitzen mit 2%iger Kalilauge im Rohr auf 180° Acetaldehyd und Äthylamin (J., FL.). Gibt mit Methyljodid in Äther N-Methyl-O.N-diäthyl-hydroxylamin; eine analoge Reaktion mit Äthyljodid ist kaum nachweisbar (J., M., *Am. Soc.* 50, 2743, 2745). Das Hydrochlorid wird durch Isopropylalkohol im Rohr bei 150° unter Bildung von Äthylaminhydrochlorid reduziert (J., M.). Liefert mit Rhodan in kaltem Äther das Rhodanid (s. u.) und N-Rhodan-O.N-diäthyl-hydroxylamin (J., FL., *Am. Soc.* 50, 2023). Mit überschüssigem Äthylenoxyd im Rohr erhält man bei Zimmertemperatur O.N-Diäthyl-N-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin; bei 100° entstehen außerdem andere Produkte (J., BURNS, *Am. Soc.* 47, 2972). — Rhodanid $C_2H_5\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5 + HSCN$. Öl. Unlöslich in Äther (J., FL., *Am. Soc.* 50, 2023).

N-Äthyl-O-butyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot O\cdot [CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Butyloxy-N-äthyl-urethan mit Kalilauge im Rohr auf fast 100° (NEUFFER,

Hoffman, *Am. Soc.* 47, 1686). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 91°. — Hydrochlorid. Plättchen (aus Alkohol + Äther). F: 152—153°. — $2C_6H_{15}ON + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle.

N-Methyl-O.N-diäthyl-hydroxylamin $C_5H_{13}ON = CH_3 \cdot N(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus O.N-Diäthyl-hydroxylamin und Methyljodid in Äther (Jones, Major, *Am. Soc.* 50, 2745). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp: 79°. — Liefert mit Salzsäure in Äther ein öliges, zur Spaltung neigendes Hydrochlorid. — $2C_5H_{13}ON + H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in 95%igem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N-Diäthyl-hydroxylamin $C_4H_{11}ON = (C_2H_5)_2N \cdot OH$ (H 536). *B.* Durch Einw. einer äther. Lösung von Äthylnitrat auf Äthylmagnesiumbromid in der Kälte (Hepworth, *Soc.* 119, 257). Entsteht analog aus Äthylenglykoldinitrat, aus Glycerintrinitrat oder aus Pentaerythrit-tetranitrat und Äthylmagnesiumbromid (H.). — Kp: 130—135° (geringe Zersetzung). Mit Wasserdampf flüchtig. — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. — $C_4H_{11}ON + HCl$. F: 63—64°. — Oxalat $2C_4H_{11}ON + C_2H_2O_4$. F: 137—139°.

O.N-Diäthyl-hydroxylamin-N-carbonsäure-äthylester, N-Äthoxy-N-methyl-urethan, O.N-Diäthyl-oxyurethan $C_7H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Oxy-urethan und Diäthylsulfat in 20%iger Kalilauge bei 60—65° (Major, Fleck, *Am. Soc.* 50, 1480). — Kp_{70}: 107—112°. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge O.N-Diäthyl-hydroxylamin.

N-Butyloxy-N-äthyl-urethan $C_9H_{19}O_3N = C_2H_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N-Butyloxy-urethan (S. 78) mit Äthylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung auf ca. 60° (Neuffer, Hoffman, *Am. Soc.* 47, 1686). — Öl. Kp_{18}: 89—92°.

Diäthylrhodanamin $C_5H_{10}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot S \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Rhodan auf überschüssiges Diäthylamin in Äther unter Kühlung (Lecher, Wittwer, Speer, *B.* 56, 1108; L., Joseph, *B.* 59, 2605). — Angenehm riechendes Öl von beschränkter Haltbarkeit. Kp_3: 37° (korr.). Mit Wasserdampf teilweise flüchtig. Leichter als Wasser und damit nicht mischbar; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich von selbst unter Trübung und Ausscheidung gelber Schmieren. Wird durch Wasser, auch beim Kochen, nur sehr langsam hydrolysiert; verd. Säuren hydrolysieren rasch unter Bildung von Diäthylamin, Rhodanwasserstoff und geringeren Mengen Schwefelsäure und Blausäure; Alkalien wirken langsamer ein; quantitative Verfolgung der sauren und alkalischen Hydrolyse: L., W., Sp.

N.N'-Thio-bis-diäthylamin, Sulfoxylsäure-bis-diäthylamid $C_8H_{20}N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2$ (H 537). Die absolut-ätherische Lösung liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung Diäthylaminhydrochlorid und Schwefeldichlorid (Lecher, *B.* 58, 421).

3. 2-Hydroxylamino-propan, N-Isopropyl-hydroxylamin, β-Isopropyl-hydroxylamin $C_3H_9ON = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot OH$ (H 538). Wird in alkal. Lösung durch Eisen(II)-hydroxyd rasch, durch Zinn(II)-hydroxyd langsam zu Isopropylamin reduziert (Kjellin, *Svensk kem. Tidskr.* 33, 219; *C.* 1922 III, 340). Bei der Einw. von Brom auf eine wäßr. Lösung des Hydrochlorids bei —15° entsteht Acetonoxim (Kj., *Svensk kem. Tidskr.* 33, 227). Wird bei der Destillation mit starker Kalilauge unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt (Kj., *Svensk kem. Tidskr.* 33, 226).

4. Hydroxylamine $C_4H_{11}ON$.

1. ***1-Hydroxylamino-butan, N-Butyl-hydroxylamin, β-Butyl-hydroxylamin*** $C_4H_{11}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot NH \cdot OH$.

O-Äthyl-N-butyl-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = C_4H_9 \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Äthoxy-N-butyl-urethan mit Kalilauge im Rohr auf ca. 100° (Neuffer, Hoffman, *Am. Soc.* 47, 1686). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 92—93,5°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 120—121°. — $2C_6H_{15}ON + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle.

O.N-Dibutyl-hydroxylamin $C_8H_{19}ON = C_4H_9 \cdot NH \cdot O \cdot C_4H_9$. *B.* Beim Erhitzen von N-Butyloxy-N-butyl-urethan mit Kalilauge im Rohr auf ca. 100° (Neuffer, Hoffman, *Am. Soc.* 47, 1686). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Kp: 88°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 143—144°.

N-Äthoxy-N-butyl-urethan $C_9H_{19}O_3N = C_4H_9 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von N-Äthoxy-urethan mit Butylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung auf ca. 60° (Neuffer, Hoffman, *Am. Soc.* 47, 1686). — Flüssigkeit. Kp_{30}: 86—90°.

N-Butyloxy-N-butyl-urethan $C_{11}H_{23}O_3N = C_4H_9 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_4H_9$. *B.* Beim Erwärmen von N-Butyloxy-urethan mit Butylhalogenid in Natriumäthylat-Lösung auf ca. 60° (Neuffer, Hoffman, *Am. Soc.* 47, 1686). — Flüssigkeit. Kp_{17}: 77—83°.

2. ***2-Hydroxylamino-2-methyl-propan, N-tert.-Butyl-hydroxylamin*** $C_4H_{11}ON = (CH_3)_3C\cdot NH\cdot OH$.

N-[β.β'.β''-Trichlor-tert.-butyl]-hydroxylamin, 1.3-Dichlor-2-hydroxylamino-2-chlormethyl-propan $C_4H_8ONCl_3 = (CH_2Cl)_3C\cdot NH\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dichlor-2-nitro-2-chlormethyl-propan mit amalgamiertem Aluminium in siedendem Alkohol (KLEINFELLER, *B.* **62**, 1588). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 81°.

5. N-Isoamyl-hydroxylamin, β-Isoamyl-hydroxylamin $C_5H_{13}ON = (CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$.

N.N-Diisoamyl-hydroxylamin $C_{10}H_{23}ON = (C_5H_{11})_2N\cdot OH$. *B.* Bei der Hydrierung von Isovaleraldoxim bei Gegenwart von Platinschwarz in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAVON, KRAJCINOVIC, *Bl.* [4] **43**, 236). — Nicht krystallisierendes Öl. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. — Oxalat $2C_{10}H_{23}ON + C_2H_2O_4$. Schuppen (aus Alkohol). F: 167—168°.

6. 4-Hydroxylamino-2-methyl-pentan, N-[α.γ-Dimethyl-butyl]-hydroxylamin $C_6H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung von Methylisobutylketoxim bei Gegenwart von Platinschwarz in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAVON, KRAJCINOVIC, *Bl.* [4] **43**, 235). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Reagiert gegen Helianthin alkalisch. — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. — Saures Oxalat $C_6H_{14}ON + C_2H_2O_4$. F: 132° bis 133°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

7. Hydroxylamine $C_7H_{17}ON$.

1. ***1-Hydroxylamino-heptan, N-Heptyl-hydroxylamin, β-Heptyl-hydroxylamin*** $C_7H_{17}ON = CH_3\cdot [CH_2]_6\cdot NH\cdot OH$.

N.N-Di-n-heptyl-hydroxylamin $C_{14}H_{31}ON = (CH_3\cdot [CH_2]_6)_2N\cdot OH$. *B.* Bei der Hydrierung von Önantholoxim bei Gegenwart von Platinschwarz in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAVON, KRAJCINOVIC, *Bl.* [4] **43**, 236). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Saures Oxalat $C_{14}H_{31}ON + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 137°.

2. ***4-Hydroxylamino-heptan, N-[Heptyl-(4)]-hydroxylamin, N-[α-Propyl-butyl]-hydroxylamin*** $C_7H_{17}ON = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung von Dipropylketoxim bei Gegenwart von Platinschwarz in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (VAVON, KRAJCINOVIC, *Bl.* [4] **43**, 233). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52°. Leicht löslich in Alkohol. — Verwandelt sich an der Luft in eine gelbliche Flüssigkeit. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte. Das Oxalat gibt mit Benzaldehyd N-[Heptyl-(4)]-benzisoaldoxim $(C_3H_7)_2CH\cdot N(:O):CH\cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 630). — Saures Oxalat $C_7H_{17}ON + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 115°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

2. Monohydroxylamine $C_nH_{2n+1}ON$.

3-Hydroxylamino-2.3-dimethyl-buten-(1), N-[α.α.β-Trimethyl-allyl]-hydroxylamin $C_6H_{13}ON = CH_2:C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff und rotem Phosphor auf Tetramethyläthylen-nitrosochlorid in konz. Eisessig-Lösung unter Eiskühlung (EARL, KENNER, *Soc.* **1927**, 2142). — Das Hydrochlorid liefert mit Salicylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung bei Zimmertemperatur N-[α.α.β-Trimethyl-allyl]-salicylisoaldoxim $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot C(CH_3)_2\cdot C(CH_3):CH_2$ (Syst. Nr. 744). — $C_6H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol).

B. Oxy-hydroxylamine.

Hydroxylaminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

1. Hydroxylaminoderivate des Äthanols $C_2H_6O = CH_3\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Hydroxylamino-äthanol-(1), β-Hydroxylamino-äthylalkohol, N-[β-Oxy-äthyl]-hydroxylamin $C_2H_7O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Das Oxalat entsteht aus 2-Nitro-äthanol-(1) durch Hydrierung bei Gegenwart von Palladium in wäßr. Oxalsäure-Lösung

(WILKENDORF, TRÉNEL, *B.* **56**, 619). — Dicker, alkalisch reagierender Sirup; nicht krystallisierbar und durch Vakuum-Destillation nicht zu reinigen. Löslich in Alkohol, nahezu unlöslich in Äther. — Oxalat $2C_2H_7O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 121—123° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform.

O.N-Dimethyl-N-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin $C_4H_{11}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Äthylenoxyd auf O.N-Dimethyl-hydroxylamin bei Zimmertemperatur (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1532). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{23}: 57—58°. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $C_4H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 71—72°. — $2C_4H_{11}O_2N + H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113°.

Methoxy-dimethyl-[β-oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{15}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid bildet sich aus O.N-Dimethyl-N-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin und Methyljodid im Dunkeln (JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **49**, 1533); eine wäßr. Lösung der freien Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd in Eiswasser. — Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch und wird von überschüssigem Silberoxyd unter Bildung eines Silberspiegels oxydiert; sie zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Formaldehyd, β-Dimethylamino-äthylalkohol, Dimethylamin und Äthylenglykol. — Jodid $C_5H_{14}O_2N\cdot I$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Äther), die am Licht rasch dunkel werden. F: 57° bis 58°. — Chloroplatinat $2C_5H_{14}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 183° (Zers.).

O.N-Diäthyl-N-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin $C_6H_{15}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus O.N-Diäthyl-hydroxylamin und überschüssigem Äthylenoxyd im Rohr bei Zimmertemperatur (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2972). — Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{10}: 63°; Kp_{760}: 170°. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Hydrochlorid. Öl. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_6H_{15}O_2N + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 143—143,5°.

N.N-Bis-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin $C_4H_{11}O_3N = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot OH$. *B.* Beim Aufbewahren von 1 Mol Hydroxylamin und 1 Mol Äthylenoxyd im Rohr bei 0° (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2970). — Dicke Flüssigkeit. — Zersetzt sich beim Erhitzen. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure bei 0° Bis-[β-oxy-äthyl]-amin. — Hydrochlorid. Flüssigkeit. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. — $2C_4H_{11}O_3N + H_2PtCl_6$. F: 117,5—118,0°. — Pikrat $C_4H_{11}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. F: 104—106°.

O-Äthyl-N.N-bis-[β-oxy-äthyl]-hydroxylamin $C_6H_{15}O_3N = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus O-Äthyl-hydroxylamin und überschüssigem Äthylenoxyd im Rohr bei Zimmertemperatur (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2971). — Zersetzt sich beim Erhitzen. — Hydrochlorid. Öl. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol. — $2C_6H_{15}O_3N + H_2PtCl_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 166—167°.

O-Äthyl-N.N-bis-[β-(β-oxy-äthoxy)-äthyl]-hydroxylamin $C_{10}H_{23}O_5N = (HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2)_2N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus O-Äthyl-hydroxylamin und überschüssigem Äthylenoxyd im Rohr bei Zimmertemperatur (JONES, BURNS, *Am. Soc.* **47**, 2972). — $2C_{10}H_{23}O_5N + H_2PtCl_6$. Öl.

2. Hydroxylaminoderivat des Propanols-(2) $C_3H_8O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

1-Hydroxylamino-propanol-(2), β-Hydroxylamino-isopropylalkohol, N-[β-Oxy-propyl]-hydroxylamin $C_3H_9O_2N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Das Oxalat entsteht durch Hydrierung von 1-Nitro-propanol-(2) in Gegenwart von palladiniertem Bariumsulfat in wäßr. Oxalsäure-Lösung (E. SCHMIDT, ASCHERL, MAYER, *B.* **58**, 2432). — Oxalat $2C_3H_9O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 111° (Zers.).

3. Hydroxylaminoderivat des Butanols-(2) $C_4H_{10}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

1-Hydroxylamino-butanol-(2), Hydroxylaminomethyl-äthyl-carbinol, N-[β-Oxy-butyl]-hydroxylamin $C_4H_{11}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Das Oxalat entsteht durch Hydrierung von 1-Nitro-butanol-(2) in Gegenwart von Oxalsäure und palladiniertem Bariumsulfat in Alkohol (E. SCHMIDT, ASCHERL, MAYER, *B.* **58**, 2432). — Oxalat $2C_4H_{11}O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 100—101° (Zers.).

4. Hydroxylaminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_5H_{12}O$.

1. *Hydroxylaminoderivat des Pentanols-(2)* $C_5H_{12}O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

1-Hydroxylamino-pentanol-(2), Hydroxylaminomethyl-propyl-carbinol, N-[β-Oxy-n-amyl]-hydroxylamin $C_5H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot OH$. *B.* Das Oxalat entsteht durch Hydrierung von 1-Nitro-pentanol-(2) in Gegenwart von

Oxalsäure und palladiniertem Bariumsulfat in Alkohol (E. SCHMIDT, ASCHERL, MAYER, *B.* **58**, 2433). — Oxalat $2C_5H_{13}O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (Zers.).

2. ***Hydroxylaminoderivat des 2-Methyl-butanols-(3)*** $C_5H_{12}O = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

4-Hydroxylamino-2-methyl-butanol-(3), Hydroxylaminomethyl-isopropyl-carbinol, N-[β-Oxy-isoamyl]-hydroxylamin $C_5H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Das Oxalat entsteht durch Hydrierung von 4-Nitro-2-methyl-butanol-(3) in Gegenwart von palladiniertem Bariumsulfat in wäßrig-alkoholischer Oxalsäure (E. SCHMIDT, ASCHERL, MAYER, *B.* **58**, 2433). — Oxalat $2C_5H_{13}O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 106—108° (Zers.).

5. **Hydroxylaminoderivat des 2-Methyl-pentanols-(4)** $C_6H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

5-Hydroxylamino-2-methyl-pentanol-(4), Hydroxylaminomethyl-isobutyl-carbinol, N-[β-Oxy-isohexyl]-hydroxylamin $C_6H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung von 5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4) in Gegenwart von palladiniertem Bariumsulfat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (E. SCHMIDT, ASCHERL, MAYER, *B.* **58**, 2433). — Oxalat $2C_6H_{15}O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 144—145°.

6. **Hydroxylaminoderivat des Octanols-(2)** $C_8H_{18}O = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

1-Hydroxylamino-octanol-(2), Hydroxylaminomethyl-n-hexyl-carbinol, N-[β-Oxy-n-octyl]-hydroxylamin $C_8H_{19}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$. *B.* Durch Hydrierung von 1-Nitro-octanol-(2) in Gegenwart von palladiniertem Bariumsulfat in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (E. SCHMIDT, ASCHERL, MAYER, *B.* **58**, 2434). — Oxalat $2C_8H_{19}O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 142—143°.

C. Oxo-hydroxylamine.

Hydroxylamino-butendial-tetraäthylacetal $C_{12}H_{25}O_5N = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH:C(NH \cdot OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ ist desmotrop mit Oximinosuccindialdehyd-bis-diäthylacetal, E II 1, 858.

XI. Dihydroxyamine.

[Derivate von $HN(OH)_2$]

N-Äthyl-dihydroxyamin $C_2H_7O_2N = C_2H_5 \cdot N(OH)_2$.

N-Rhodan-O.N-diäthyl-hydroxylamin $C_5H_{10}ON_2S = C_2H_5 \cdot N(SCN) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Rhodanid des O.N-Diäthyl-hydroxylamins aus O.N-Diäthyl-hydroxylamin und Rhodan in kaltem Äther (JONES, FLECK, *Am. Soc.* **50**, 2023). — Öl. Kp_2: 45—46°. Löslich in Äther. — Zersetzt sich an der Luft bei Zimmertemperatur; ist bei 0° verhältnismäßig beständig. Liefert bei der Hydrolyse mit 2%iger Salzsäure O.N-Diäthyl-hydroxylamin und unterrhodanige Säure, die in Rhodanwasserstoff, Blausäure und Schwefelsäure zerfällt; bei der Hydrolyse mit 2%iger Kalilauge entstehen Acetaldehyd, Äthylamin, Kaliumthiosulfat und Ammoniak.

[BEGER]

XII. Hydrazine.

A. Monohydrazine.

1. Monohydrazine $C_nH_{2n+4}N_2$.

1. **Hydrazinomethan, Methylhydrazin** $CH_6N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NH_2$ (H 546; E I 560). *B.* Aus äquivalenten Mengen Methylamin und Sulfoperamidsäure (Hydroxylamin-O-sulfonsäure) $H_2N \cdot O \cdot SO_3H$ in siedendem Wasser (SOMMER, SCHULZ, NASSAU, *Z. anorg. Ch.* **147**, 154) oder besser in siedender verdünnter Natronlauge (So., SCH., D.R.P. 338609; *C.* **1921** IV, 586;

Frdl. **13**, 204). — *Darstellung* des Sulfats durch Behandeln von Benzaldazin mit Dimethylsulfat in siedendem Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser: HATT, *Org. Synth.* **16** [1936], 51. — Erstarrt nicht bei —80° (VAN ALPHEN, *R.* **43**, 836). Ist mit Ligroin nicht mischbar (VAN A.). Verzögert die Autoxydation von Benzaldehyd (MOUREU, DUFRAISSE, BADOCHE, *C. r.* **183**, 824).

Fällungsreaktionen mit verschiedenen Metallsalz-Lösungen: E. J. FISCHER, *Wiss. Veröff. Siemens* **4**, 2. Heft, S. 175; *C.* **1926** II, 470. Methylhydrazin liefert mit β-Chlor-butyraldehyd in absol. Äther in der Kälte 1.5-Dimethyl-Δ^2-pyrazolin (v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458**, 204). Das Sulfat gibt mit α-Brom-crotonaldehyd und Natriumacetat in verd. Essigsäure ein bromhaltiges Öl, das beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessig in 1.5-Dimethyl-pyrazol übergeht (v. AU., BROCHE, *B.* **55**, 3906; v. AU., HOLLMANN, *B.* **59**, 1297); bei der analogen Umsetzung mit α-Brom-zimtaldehyd bildet sich 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol (v. AU., SCHMIDT, *B.* **58**, 540). Bei der Einw. auf das Natriumsalz des Oxymethylenacetons entstehen 1.3- und 1.5-Dimethyl-pyrazol (v. AU., BR., *B.* **55**, 3904; v. AU., HO., *B.* **59**, 603, 1298; vgl. RIECKE, Dissert. [Jena 1898], S. 41; v. AU., BÄHR, *J. pr.* [2] **116**, 88); 1.3- und 1.5-Dimethyl-pyrazol bilden sich auch bei der Umsetzung des Sulfats mit β-Äthoxy-crotonaldehyd-diäthylacetal und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer oder sodaalkalischer Lösung (v. AU., HO., *B.* **59**, 1298). Beim Behandeln des Sulfats mit dem Natriumsalz des Oxymethylenacetophenons in Gegenwart von Natriumacetat in Wasser entsteht N-Methyl-N.N'-bis-[β-benzoyl-vinyl]-hydrazin (Syst. Nr. 2079) (v. AU., SCHM., *B.* **58**, 533, 541; v. AU., MAUSS, *A.* **452**, 194, 208); aus freiem Methylhydrazin und Oxymethylenacetophenon in Äther entsteht außerdem ein Öl, das bei der Destillation 1-Methyl-3-phenyl-pyrazol und 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol liefert (v. AU., SCHM.). Methylhydrazin liefert beim Behandeln mit 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) 1-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol und 2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (v. AU., BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435**, 289, 306). Beim Leiten von Keten in eine äther. Lösung von Methylhydrazin bildet sich N.N'-Diacetyl-N-methyl-hydrazin (VAN ALPHEN, *R.* **43**, 848). Beim Behandeln mit Natriumacetonoxalsäureäthylester in wäßr. Lösung unter Kühlung entstehen 1.3-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester und 1.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (v. AUWERS, HOLLMANN, *B.* **59**, 1300; vgl. a. ROJAHN, *B.* **59**, 608). Das Acetat liefert bei der Einw. auf Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester in Alkohol bei 0° und Verseifung des Reaktionsprodukts 2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) und 1-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(3) (v. AU., Mitarb., *A.* **469**, 67). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1287. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol). F: 87—90° (v. AUWERS, OTTENS, *B.* **58**, 2070).

N.N-Dimethyl-hydrazin $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2N\cdot NH_2$ (H 547; E I 560). *B.* In geringer Menge bei längerem Kochen von Dimethylcarbamidsäure-azid in Xylol und Erhitzen des in Xylol unlöslichen Anteils des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Autoklaven auf 150° (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **117**, 202). — *Darstellung* des Hydrochlorids durch Reduktion von Dimethylnitrosamin mit Zinkstaub und verd. Essigsäure bei 25—30°, Dampfdestillation und nachnachfolgendes Abdampfen mit Salzsäure: HATT, *Org. Synth.* **16** [1936], 22.

N.N'-Dimethyl-hydrazin, Hydrazomethan $C_2H_8N_2 = CH_3\cdot NH\cdot NH\cdot CH_3$ (H 547; E I 560). *Darstellung* des Hydrochlorids durch Kochen von N.N'-Dibenzoyl-N.N'-dimethylhydrazin mit Salzsäure (D: 1,16): HATT, *Org. Synth.* **16** [1936], 18. — Beim Behandeln des Acetats mit Kupfersulfat in Natriumacetat-Lösung in Gegenwart von Salzsäure, Natriumchlorid oder Kupfer(II)-chlorid bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die Kupfer(I)-chlorid-Verbindung des Azomethans (DIELS, KOLL, *A.* **443**, 268; vgl. THIELE, *B.* **42** [1909], 2577 bis 2578). Beim Erwärmen mit oxymethansulfonsaurem Kalium in Wasser auf 50° entsteht das Dikaliumsalz der symm. Dimethylhydrazomethan-disulfonsäure (s. u.) (RASCHIG, PRAHL, *A.* **448**, 291). Liefert beim Behandeln mit Oxomalonsäurediäthylester ein dickflüssiges Produkt der Zusammensetzung $C_9H_{15}O_5N$ oder $C_9H_{17}O_5N$ ($Kp_{0,15}$: 90—91°) (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 224).

Trimethylhydrazin-hydroxymethylat, N.N.N.N'-Tetramethyl-hydrazoniumhydroxyd $C_4H_{14}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_4H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus N.N'-Dimethylhydrazin und Methyljodid in methylalkoholischer Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (WIELAND, SCHAMBERG, *B.* **53**, 1333). Prismen (aus Aceton). F: 226,5°. Löslich in Wasser.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-sulfomethyl-hydrazin, symm. Dimethyl-hydrazomethan-disulfonsäure $C_4H_{12}O_6N_2S_2 = CH_3\cdot N(CH_2\cdot SO_3H)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot SO_3H$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht beim Erwärmen von N.N'-Dimethyl-hydrazin mit oxymethansulfonsaurem Kalium in Wasser auf 50° (RASCHIG, PRAHL, *A.* **448**, 291). — $K_2C_4H_{10}O_6N_2S_2$. Nicht rein erhalten. Schlecht ausgebildete Krystalle (aus verd. Methanol).

N.N'-Diacetyl-N-methyl-hydrazin $C_5H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (H 548). *B.* Aus Methylhydrazin und Keten in Äther (VAN ALPHEN, *R.* **43**, 848).

N-Methyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Methyl-semicarbazid $C_2H_7ON_3$ = $CH_3 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 549; E I 561). — Oxalat $2C_2H_7ON_3 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). F: 155° (Zers.) (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **117**, 759). Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Methyl-semicarbazid (?) $C_2H_7ON_3$ = $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylderivat des [d-Campher]-chinon-cyanhydrazons-(3) (Syst. Nr. 668) bei der Einw. von Schwefelsäure oder Oxalsäure in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (FORSTER, SAVILLE, *Soc.* **117**, 758). — Blättchen (aus Benzol). F: 91,5°. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung und Fehlingsche Lösung. — Oxalat $C_2H_7ON_3 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Wasser.

Methylaminoguanidin $C_2H_8N_4$ = $CH_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C(NH_2):NH$ bzw. $CH_3 \cdot NH \cdot N:C(NH_2)_2$. *B.* Das Sulfat entsteht aus Methylhydrazin und S-Methyl-isothioharnstoff-sulfat in konz. Lösung auf dem Wasserbad (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 463576; *C.* **1928** II, 1486; *Frdl.* **16**, 2510).

N-Methyl-hydrazin-N-thiocarbonsäureallylamid, 2-Methyl-4-allyl-thiosemicarbazid $C_5H_{11}N_3S$ = $CH_3 \cdot N(NH_2) \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (H 549). Wirkung auf das Ausbleichen von Farbstoffen im Licht: MUDROVČIĆ, *Z. wiss. Phot.* **26**, 177; *C.* **1929** I, 22.

N.N'-Dimethyl-hydrazin-N.N'-dicarbonsäure, Hydrazomethan-N.N'-dicarbonsäure $C_4H_8O_4N_2$ = $CH_3 \cdot N(CO_2H) \cdot N(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz bildet sich aus der bei der Einw. von Natrium auf Azomethan in Äther entstehenden Anlagerungsverbindung beim Einleiten von Kohlendioxyd (SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 315). — $Na_2C_4H_6O_4N_2$. Nicht rein erhalten.

N-Methyl-N'-[methylmercapto-amino-methylen]-hydrazin-N-thiocarbonsäure-S-methylester (?), 1.S-Dimethyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester (?), „Thiosemicarbazidthiolkohlensäuretrimethylester" $C_5H_{11}ON_3S_2$ = $CH_3 \cdot N(CO \cdot S \cdot CH_3) \cdot N:C(NH_2) \cdot S \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Form. *B.* Neben S-Methyl-isothiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester aus Thiosemicarbazid-thiocarbonsäure-(1)-S-methylester (S. 135) und Dimethylsulfat in Natronlauge unter Kühlung (ARNDT, BIELICH, *B.* **56**, 2282). — Krystalle (aus Wasser). F: 185° (Zers.). Unlöslich in Alkalien, löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 1-Methyl-3-methylmercapto-1.2.4-triazolon-(5) (?) (Syst. Nr. 3891).

N.N'-Dimethyl-hydrazin-N.N'-bis-[dithiocarbonsäure-methylester], „Bismethyldithiocarbaminsäure-dimethylester" $C_6H_{12}N_2S_4$ = $CH_3 \cdot N(CS_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CS_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dithiocarbazinsaurem Ammonium und 2 Mol Methyljodid oder aus Dithiocarbazinsäuremethylester und 1 Mol Methyljodid (LOSANITCH, *Soc.* **119**, 765). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 118—119°.

Mesoxalsäure-diäthylester-dimethylhydrazon $C_9H_{16}O_4N_2$ = $(CH_3)_2N \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäurediäthylester und N.N-Dimethylhydrazin-acetat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* **4**, 223). — Dickes, gelbliches Öl. $Kp_{0,1}$: 106—108°.

2. Hydrazinoäthan, Äthylhydrazin $C_2H_8N_2$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ (H 550; E I 561).

H 550, Z. 25 v. o. statt „Äthylphenyltetrazon $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot NH \cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2248) (F., T.)" lies: „3-Äthyl-1-phenyl-tetrazen-(1) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ (H 16, 746) (F., T.; *vgl.* WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, *2744*; F., *B.* **43**, *3500*)".

N.N-Diäthyl-hydrazin $C_4H_{12}N_2$ = $(C_2H_5)_2N \cdot NH_2$ (H 550; E I 561). *B.* Beim Erhitzen von N'-Oxy-N.N-diäthyl-harnstoff (S. 612) unter 25 mm Druck auf 150—160° (Badtemperatur) und Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 271). — Liefert mit Phenylisocyanat in wasserfreiem Äther nach HURD, SPENCE (*Am. Soc.* **49**, 269, 273) N.N-Diäthyl-N'-phenyliminomethylen-hydrazin (Syst. Nr. 1640), nach STOLLÉ, BRANDT (*J. pr.* [2] **129** [1931], 206) dagegen 1.1-Diäthyl-4-phenyl-semicarbazid.

N-Äthyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Äthyl-semicarbazid $C_3H_9ON_3$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Acetaldehyd-semicarbazon in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol bei 20° (TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1796). — Prismen (aus Alkohol). F: 97—98°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in Benzol, Aceton und kaltem Chloroform, fast unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus und Kongorot alkalisch. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. — $C_3H_9ON_3 + HCl$. Krystalle. F: 148—150°. — Oxalat $C_3H_9ON_3 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 165,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

N.N-Diäthyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1.1-Diäthyl-semicarbazid $C_5H_{13}ON_3$ = $(C_2H_5)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (H 551). *B.* Zur Bildung nach E. FISCHER (*A.* **199** [1879], 312) vgl. HURD, SPENCE, *Am. Soc.* **49**, 273.

1-Äthyl-1 (oder 4)-acetyl-semicarbazid $C_5H_{11}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_2H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Äthyl-semicarbazid und Acetanhydrid (TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1796). — Krystalle (aus Methanol oder Wasser). F: 218,5°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung schwach, Fehlingsche Lösung auch bei längerem Kochen nicht. Liefert beim Kochen mit 30%iger Natronlauge oder gesättigtem Barytwasser 1-Äthyl-5-methyl-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. Nr. 3872).

3. Hydrazine $C_3H_{10}N_2$.

1. ***1-Hydrazino-propan, Propylhydrazin*** $C_3H_{10}N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ (H 552). *B.* Aus Propionaldazin durch partielle Hydrierung und nachfolgende Hydrolyse (TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1795 Anm. 8).

N.N'-Dipropionyl-N.N'-dipropyl-hydrazin $C_{12}H_{24}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dipropylamin bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton bei 0° (GOLDSCHMIDT, VOETH, *A.* **435**, 273). — Hellgelbes Öl von schwachem, an Menthol erinnerndem Geruch. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bräunt sich beim Aufbewahren oder Erwärmen. Liefert bei der Destillation unter 0,4 mm Druck N-Propyl-propionamid (S. 625), weniger N-Propyliden-propionamid (E II **2**, 224) und viel Harz.

N-Propyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Propyl-semicarbazid $C_4H_{11}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Propylhydrazinhydrochlorid und Kaliumcyanat in Wasser (TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1795). — F: 86° (T., SM.), 85° (STOLLÉ, zit. bei T., SM.).

N-Propyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Propyl-semicarbazid $C_4H_{11}ON_3 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Propionaldehyd-semicarbazon in Gegenwart von Platinschwarz in Methanol bei 17—18° (TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1796, 1798). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79,5—80°. — $C_4H_{11}ON_3 + HCl$. Krystalle. F: 160,5° bis 161°.

N.N-Bis-[β.γ-dibrom-propyl]-hydrazin-N'-carbonsäuremethylester $C_8H_{14}O_2N_2Br_4 = (CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Diallyl-hydrazin-N'-carbonsäuremethylester (S. 963) und Brom in Chloroform unter Kühlung (DIELS, *B.* **56**, 1935). — Krystalle (aus Methanol). F: 108°.

2. ***2-Hydrazino-propan, Isopropylhydrazin*** $C_3H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Aceton-hydrazon oder eines Gemisches äquimolekularer Mengen Aceton und Hydrazinhydrat in salzsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidem Platin (LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **44**, 2562, 2563). Bei der Hydrolyse von Aceton-isopropylhydrazon (S. 961) mit Wasser oder verd. Salzsäure (L., NOYES, B.). Beim Erwärmen von 1-Isopropyl-semicarbazid (S. 961) mit 80%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1560). Aus 2.2'-Azopropan (S. 966) beim Kochen mit 10—18%iger Salzsäure (L., NOYES, B.) oder beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder mit Lösungen von Chlorwasserstoff in Äther oder Benzol (TAIPALE, Ж. **54**, 651, 668; *C.* **1924** I, 902; vgl. T., Ж. **56**, 87; LOCHTE, BAILEY, *B.* **56**, 1800). — Öl. Kp_{750}: 106—107° (L., NOYES, B.); Kp_{725}: 106—108° (T., Ж. **54**, 669 Anm.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol, löslich in Äther (L., NOYES, B.; NEI., Mitarb.; T.). — Ist sehr unbeständig (L., NOYES, B.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (T.). Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt bei aufeinanderfolgendem Zusatz von Natriumnitrit und Eisenchlorid eine rote Färbung (T.). — $C_3H_{10}N_2 + HCl$. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 114° (LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **44**, 2563), 122—123° (TAIPALE, Ж. **54**, 668). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther und Petroläther (L., NOYES, B.; T.). — $C_3H_{10}N_2 + 2HCl$. Äußerst zerfließliche Schuppen (T.; vgl. L., NOYES, B.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol, unlöslich in Äther. Geht bei 70—80° in das vorangehende Salz über. — Oxalat $C_3H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (Zers.) (T.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

N-Methyl-N'-isopropyl-hydrazin $C_4H_{12}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-N-methyl-N'-isopropyl-hydrazin mit konz. Salzsäure (RAMSPERGER, *Am. Soc.* **51**, 919). — Kp_{371}: 79,5—79,7°. D: 0,7959. Druckabhängigkeit des Siedepunkts: R. — Liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd unter Kühlung Methylisopropyldiimid (S. 966). — Das Hydrochlorid ist sehr hygroskopisch.

N.N'-Diisopropyl-hydrazin, „Hydrazoisopropan" $C_6H_{16}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrierung von Dimethylketazin in Gegenwart von Platinschwarz, am besten in Alkohol + Eisessig (TAIPALE, *B.* **56**, 957; vgl. T., Ж. **54**, 645, 649, 654; *C.* **1924** I, 902), von Dimethylketazin oder 2 Mol Aceton + 1 Mol Hydrazinhydrat in Gegenwart von kolloidem Platin in verd. Salzsäure unter 2 Atm. Druck (LOCHTE, BAILEY, NOYES, *Am. Soc.*

43, 2600) oder von Aceton-isopropylhydrazon (s. u.) in Gegenwart von kolloidem Platin (L., N., B., *Am. Soc.* **44**, 2565). Aus Diisopropyldiimid (S. 966) bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin oder bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol (L., N., B., *Am. Soc.* **44**, 2562). — Bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalisch-ätherischem Geruch. Kp_{760}: 125,5°; Kp_{84}: 63° (T., Ж. **54**, 658); Kp_{750}: 124,5° (L., N., B., *Am. Soc.* **44**, 2561). D_4^0: 0,8063; D_4^{20}: 0,7894 (T.); D_4^{27}: 0,7844 (L., N., B.). n_α^{20}: 1,4152; n_D^{20}: 1,4173; n_β^{20}: 1,4238 (T.); n_D^{26}: 1,4125 (L., N., B.). Mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Wasser und Alkohol unter Erwärmung (T.).

Oxydiert sich an der Luft zu Diisopropyldiimid (LOCHTE, BAILEY, NOYES, *Am. Soc.* **43**, 2602; **44**, 2560). Diisopropyldiimid entsteht auch bei der Oxydation mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung (TAIPALE, *B.* **56**, 960; Ж. **54**, 665; vgl. T., Ж. **56**, 87; LOCHTE, BAILEY, *B.* **56**, 1800), gelbem Quecksilberoxyd in Äther (T.), Eisenchlorid in Wasser (T.), Kupfer(II)-chlorid in Natriumacetat-Lösung (DIELS, KOLL, *A.* **443**, 270) oder Kupfer(II)-acetat in verd. Natronlauge (L., N., B., *Am. Soc.* **44**, 2561) oder beim Aufbewahren des Monohydrochlorids mit Kupfer(II)-oxyd in Abwesenheit eines Lösungsmittels (L., N., B.). In der Lösung des Acetats in Natriumacetat-Lösung entsteht auf Zusatz von Kupfer(II)-acetat ein roter, krystallinischer Niederschlag; ist außerdem Kaliumbromid bzw. Kaliumcyanid zugegen, so bildet sich ein orangefarbener bzw. gelber, krystallinischer Niederschlag (D., K.). Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und Fehlingsche Lösung (TAIPALE, Ж. **54**, 649). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Wasser N-Nitroso-N.N'-diisopropylhydrazin; mit überschüssigem Natriumnitrit in Salzsäure entsteht außerdem Diisopropyldiimid (T., Ж. **54**, 662, 664). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalilaugen oder Destillieren über Bariumoxyd (T.). Das Monohydrochlorid liefert mit Kaliumcyanat in Wasser 1.2-Diisopropyl-semicarbazid (LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **44**, 2561; T.). N.N'-Diisopropylhydrazin gibt mit Benzoylchlorid in Natronlauge oder in Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat N-Benzoyl-N.N'-diisopropyl-hydrazin (T.). Mit Phenylisocyanat entsteht 1.2-Diisopropyl-4-phenyl-semicarbazid (T.), mit Phenylsenföl in Wasser oder Alkohol 1.2-Diisopropyl-4-phenyl-thiosemicarbazid (L., B., N., *Am. Soc.* **43**, 2602; T.). — Physiologisches Verhalten: E. PFANKUCH in J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1287. — Greift Kork und Kautschuk an (TAIPALE, Ж. **54**, 649).

$C_6H_{16}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (korr.) (LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **43**, 2602), 203—204° bei schnellem Erhitzen (TAIPALE, *B.* **56**, 959). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Aceton und Benzol (L., B., N.; T., Ж. **54**, 664). Über die elektrische Leitfähigkeit vgl. L., N., B., *Am. Soc.* **44**, 2566. — $C_6H_{16}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure und chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (T., *B.* **56**, 959; Ж. **54**, 649, 659). Die wäßr. Lösungen reagieren sauer. Geht beim Aufbewahren an der Luft, schneller beim Erwärmen oder Lösen in Wasser oder Alkohol in das vorangehende Salz über. — $C_6H_{16}N_2 + HClO_4$ (im Vakuum getrocknet). Krystalle. F: 145—146° (T., *B.* **56**, 959). Leicht löslich in Alkohol, löslich in kaltem Wasser. — Oxalate: $2C_6H_{16}N_2 + C_2H_2O_4$ (im Vakuum bei 100° getrocknet). Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (L., N., B., *Am. Soc.* **44**, 2560, 2561). — $4C_6H_{16}N_2 + 3C_2H_2O_4$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 192—192,5° (Zers.) (T., Ж. **54**, 650, 661). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_6H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: ca. 112° (T., Ж. **54**, 661).

Isopropyliden-isopropylhydrazin, Aceton-isopropylhydrazon $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Aceton mit Isopropylhydrazin in absol. Alkohol oder in Gegenwart von Zinkchlorid unter Kühlung (LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **44**, 2564). Aus Diisopropyldiimid (S. 966) bei längerer Einw. von festem Alkalihydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur oder schneller beim Erhitzen mit festem Alkalihydroxyd im Rohr auf 180° (L., N., B., *Am. Soc.* **44**, 2558, 2562). — Stechend mentholartig riechende Flüssigkeit. Kp_{750}: 132—134°. $D_4^{26,5}$: 0,8225. n_D^{26}: 1,4360. — Rötet sich an der Luft. Bei der Einw. starker Oxydationsmittel wird der Stickstoff quantitativ abgespalten. Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin N.N'-Diisopropyl-hydrazin (S. 960). Wird durch Wasser oder verd. Salzsäure sehr schnell in Aceton und Isopropylhydrazin gespalten.

N-Isopropyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Isopropyl-semicarbazid $C_4H_{11}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot N(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Isopropylhydrazin-monohydrochlorid und Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (TAIPALE, Ж. **54**, 670; *C.* **1924** I, 902; vgl. T., SMIRNOW, *B.* **56**, 1795 Anm. 8). — Krystalle (aus Benzol). F: 121° bis 121,5° (T.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, warmem Chloroform und warmem Benzol.

N-Isopropyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Isopropyl-semicarbazid $C_4H_{11}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Hydrierung von Aceton-semicarbazon in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung unter 3 Atm. Druck (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1559; vgl. POTH, BAILEY, *Am. Soc.* **45**, 3007; TAIPALE, SMIRNOW, *B.* **56**, 1795). — Tafeln (aus Essigester). F: 128° (N., Mitarb.). Leicht löslich in Wasser,

Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln (N., Mitarb.). — Geht beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd wieder in Aceton-semicarbazon über (N., Mitarb.). Wird durch Permanganat in wäßr. Lösung zu Aceton-semicarbazon, in schwefelsaurer Lösung zu Aceton-semicarbazon und N-Isopropyl-diimid-N'-carbonsäureamid (S. 967) oxydiert (N., Mitarb.). Die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Bromwasser (N., Mitarb.). Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 200° 1-Isopropyl-urazol (Syst. Nr. 3888) (GOODWIN, BAILEY, *Am. Soc.* **47**, 173). — $C_4H_{11}ON_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 186,5° (N., Mitarb.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Oxalat $C_4H_{11}ON_3 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). F: 172° (N., Mitarb.).

N.N'-Diisopropyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 1.2-Diisopropyl-semicarbazid $C_7H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot NH \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Diisopropyl-hydrazin-monohydrochlorid und Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **44**, 2561; TAIPALE, *B.* **56**, 959; Ж. **54**, 664). — Krystalle (aus Essigester), Prismen (aus Äther). F: 100° (L., N., B.), 103—104° (T.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Wasser (T.).

N-Nitroso-N.N'-diisopropyl-hydrazin $C_6H_{15}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Diisopropyl-hydrazin-monohydrochlorid und Natriumnitrit in Gegenwart von wenig Wasser entweder bei gewöhnlicher Temperatur (TAIPALE, Ж. **54**, 650, 662; *C.* **1924** I, 902) oder beim Erwärmen auf 60—70° (LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **44**, 2565) oder unter Kühlung und Zusatz von Alkohol + Eisessig (L., N., B.). — Gelbes Öl von süßlichem Geruch. Kp_{24}: 92°; Kp_{18-19}: 87°; Kp_{14}: 76° (T.); Kp_{6-8}: 65—66° (L., N., B.). D_4^{25}: 0,9440; n_D^{25}: 1,4420 (L., N., B.). Sehr schwer löslich in Wasser (T.). — Unbeständig (L., N., B.). Geht beim Erhitzen auf ca. 160° in 2.2'-Azopropan (S. 966) über (T., Ж. **54**, 663; vgl. T., Ж. **56**, 87). Beim Behandeln mit starker Salzsäure wird N.N'-Diisopropyl-hydrazin gebildet. — Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die Lösung in Wasser blau, die Lösung in Alkohol grün, die Lösung in Äther anfangs rot, später rotbraun (T.). — $NaC_6H_{14}ON_3$. Nadeln (L., N., B.).

N-Nitroso-N-isopropyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Nitroso-1-isopropyl-semicarbazid $C_4H_{10}O_2N_4 = (CH_3)_2CH \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Isopropyl-semicarbazid-hydrochlorid und Natriumnitrit in Wasser (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1560). — Hellgelbe Prismen (aus Essigester). Zersetzt sich bei 128°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, Äther und Chloroform. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

4. 1-Hydrazino-2-methyl-propan, Isobutylhydrazin $C_4H_{12}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Azoisobutan (S. 967) beim Sättigen der Lösungen in Alkohol, Äther oder Benzol mit Chlorwasserstoff oder beim Behandeln mit wasserfreier Oxalsäure in Äther; entsteht auf gleiche Weise auch aus Isobutyraldehyd-isobutylhydrazon (TAIPALE, Ж. **56**, 101, 102; *C.* **1926** I, 871). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung und Fehlingsche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die wäßr. Lösung des Monohydrochlorids gibt bei aufeinanderfolgendem Zusatz von Natriumnitrit und Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. — $C_4H_{12}N_2 + HCl$. F: 92—93°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_4H_{12}N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Geht im Vakuum bei 60—70° in das vorangehende Salz über. — Oxalat $C_4H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$. Schuppen (aus Methanol). F: 168° bis 169°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

N.N'-Diisobutyl-hydrazin $C_8H_{20}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (H 552). *B.* Bei der Hydrierung von Isobutyraldazin in Gegenwart von Platinschwarz, am besten bei Gegenwart von 1 Mol Eisessig in Äther (TAIPALE, *B.* **56**, 957; Ж. **56**, 89; *C.* **1926** I, 871), von Isobutyraldehyd-isobutylhydrazon in Gegenwart von Platinschwarz (T., Ж. **56**, 88, 105) und von Azoisobutan (S. 967) in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol (T., Ж. **56**, 101). — Ester- und aminartig riechende Flüssigkeit. Kp_{735}: 169,5—170°; Kp_{16}: 70,5°; Kp_{10}: 63,5° (T., Ж. **56**, 93). D_4^0: 0,8167; D_4^{20}: 0,8002. n_D^{20}: 1,4276. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Oxydiert sich an der Luft zu Azoisobutan. Azoisobutan bildet sich auch beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Ammoniak, beim Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd in Äther und beim Behandeln des Monohydrochlorids mit Natriumnitrit und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (T., Ж. **56**, 94, 98, 99). Reduziert Fehlingsche Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen. Die mit Natriumnitrit versetzte wäßrige Lösung des Monohydrochlorids gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. — $C_8H_{20}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich

in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Reagiert neutral. — $C_8H_{20}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus konz. Salzsäure oder Alkohol + Äther). F: 175° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Sehr schwer löslich in kalter konzentrierter Salzsäure und absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Geht bei längerem Aufbewahren an der Luft, schneller im Vakuum bei 60—70° in das vorangehende Salz über. — $C_8H_{20}N_2 + HClO_4$. Schuppen. F: 159° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $C_8H_{20}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (Zers.). Löslich in Wasser, schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

Isobutyliden-isobutylhydrazin, Isobutyraldehyd-isobutylhydrazon $C_8H_{18}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Hydrieren von Isobutyraldazin in Gegenwart von Platinschwarz in Methanol, Alkohol oder Äther (TAIPALE, Ж. **56**, 89; *C.* **1926** I, 871). Bildet sich aus Azoisobutan (S. 967) durch Einw. von Kaliumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei ca. 150° oder in siedendem Äther (T., Ж. **56**, 101, 103). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp_{740}: 175—176°; Kp_{12}: 64,5°. D_4^0: 0,8390; D_4^{20}: 0,8218. n_D^{20}: 1,4448. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (T., Ж. **56**, 88). — Wird beim Aufbewahren gelb. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung langsam, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen. Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von Platinschwarz N.N'-Diisobutyl-hydrazin. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die Lösungen in Alkohol, Äther oder Benzol oder beim Behandeln mit wasserfreier Oxalsäure in Methanol entsteht Isobutylhydrazin.

N-Isobutyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 2-Isobutyl-semicarbazid $C_5H_{13}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Isobutylhydrazin-monohydrochlorid und Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung (TAIPALE, Ж. **56**, 103; *C.* **1926** I, 871). — Nadeln (aus Benzol). F: 91,5—92°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol, sehr schwer in Äther.

N.N'-Diisobutyl-hydrazin-N-carbonsäureamid, 1.2-Diisobutyl-semicarbazid $C_9H_{21}ON_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Diisobutyl-hydrazin-monohydrochlorid und Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung (TAIPALE, *B.* **56**, 961; Ж. **56**, 96; *C.* **1926** I, 871). — Tafeln (aus Aceton). F: 132°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser und kaltem Aceton.

2. Monohydrazine $C_nH_{2n+2}N_2$.

3-Hydrazino-propen-(1), Allylhydrazin $C_3H_8N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$.

N.N-Diallyl-hydrazin $C_6H_{12}N_2 = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2N\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Diallyl-hydrazin-N'-carbonsäure-methylester (s. u.) mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 150° (DIELS, *B.* **56**, 1936). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem, ptomainartigem Geruch. Kp_{752}: 145°. — Liefert mit Azodicarbonsäurediäthylester in Äther bei —10° 1.1.4.4-Tetraallyl-tetrazen (S. 968).

N-Allyl-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester, β-Allyl-carbazinsäure-äthylester $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäure-äthylester und Allylbromid auf dem Wasserbad, neben viel N.N-Diallyl-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester (DIELS, *B.* **56**, 1935). — Öl. Kp_{18}: 102°.

N.N-Diallyl-hydrazin-N'-carbonsäuremethylester, β.β-Diallyl-carbazinsäuremethylester $C_8H_{14}O_2N_2 = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäuremethylester und Allylbromid auf dem Wasserbad (DIELS, *B.* **56**, 1934). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 68°. Löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Mineralsäuren. — Hydrochlorid. Zerfließt an der Luft sofort.

N.N-Diallyl-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester, β.β-Diallyl-carbazinsäureäthylester $C_9H_{16}O_2N_2 = (CH_2:CH\cdot CH_2)_2N\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hydrazincarbonsäureäthylester und Allylbromid auf dem Wasserbad (DIELS, *B.* **56**, 1935). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52°.

B. Oxy-hydrazine.

3-Hydrazino-1.2-dioxy-propan, γ-Hydrazino-propylenglykol, β.γ-Dioxy-propylhydrazin $C_3H_{10}O_2N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-4-hydrazinomethyl-1.3-dioxol (Syst. Nr. 2941) bei der Einw. von konz. Salzsäure unter Eiskühlung (FREUDENBERG, HESS, *A.* **448**, 127). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit 1½ Mol Kaliumhydroxyd unter 11 mm Druck bis auf 150° sehr wenig Δ^2-Pyrazolin und andere Produkte. — $C_3H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 92°.

C. Oxo-hydrazine.

1. Hydrazinoderivate der Monooxo-Verbindungen.

1. Hydrazinoderivate des Pentanons-(3) $C_5H_{10}O = (C_2H_5)_2CO$.

Azin des α-Hydrazino-diäthylketons, „Dihydrazoketazin des Vinyläthylketons" $C_{10}H_{24}N_6 = H_2N\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot C(C_2H_5):N\cdot N:C(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man leitet α-Äthyl-glycerin bei 340—360° über Magnesiumsulfat und behandelt die Äthylvinylketon enthaltenden Fraktionen des bei 65 mm Druck destillierten Reaktionsprodukts mit Hydrazinhydrat in Methanol (DELABY, *C. r.* **177**, 693; *A. ch.* [9] **20**, 226). — Sehr flüchtige, beim Aufbewahren verharzende Krystalle von schwachem Opiumgeruch. F: 80—81°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther.

2. Hydrazinoderivate des 2-Methyl-pentanons-(4) $C_6H_{12}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[β-semicarbazino-isobutyl]-keton-semicarbazon, Semicarbazid-semicarbazon des Mesityloxyds $C_8H_{18}O_2N_6 = H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 554). *B.* Zur Bildung aus Mesityloxyd und Semicarbazidhydrochlorid + Natriumacetat in verd. Alkohol vgl. MAZUREWITSCH, Ж. **56**, 35 Anm. 2. — Zersetzt sich bei ca. 210—212°. — Liefert bei längerem Aufbewahren in 2n-Salzsäure bei Zimmertemperatur und folgendem Zusatz von Natriumnitrit Mesityloxyd. Einw. von Anilin: M., *Bl.* [4] **35**, 780; Ж. **56**, 46.

3. Hydrazinoderivate des 2-Methyl-hexanons-(6) $C_7H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[β-semicarbazino-isoamyl]-keton-semicarbazon, Semicarbazid-semicarbazon des Isobutylidenacetons $C_9H_{20}O_2N_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Isobutylidenaceton und 2 Mol Semicarbazid in sehr wenig Essigsäure enthaltendem wäßrigem Alkohol (LOCQUIN, HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 1124). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 188—189°.

4. Hydrazinoderivate des 2-Methyl-heptanons-(6) $C_8H_{16}O = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[β-semicarbazino-isohexyl]-keton-semicarbazon, Semicarbazid-semicarbazon des Isoamylidenacetons $C_{10}H_{22}O_2N_6 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (H 555). F: ca. 205° (Quecksilberbad); zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 185° (LOCQUIN, HEILMANN, *Bl.* [4] **45**, 1131).

2. Hydrazinoderivate der Dioxo-Verbindungen.

3-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-pentandion-(2.4), ms-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-acetylaceton $C_9H_{14}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot N(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylaceton mit Azodicarbonsäuredimethylester in Gegenwart von wenig Kaliumacetat (DIELS, *A.* **429**, 54). — Nadeln (aus Wasser). F: 120°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

3-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-pentandion-(2.4), ms-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-acetylaceton $C_{11}H_{18}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylaceton und Azodicarbonsäurediäthylester mit Kaliumacetat oder mit Kaliumacetat und Alkohol (DIELS, *B.* **55**, 1528; *A.* **429**, 54). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 123°.

D. Hydrazino-carbonsäuren.

2-Hydrazino-propan-carbonsäure-(2), α-Hydrazino-isobuttersäure $C_4H_{10}O_2N_2$ = $H_2N \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 559). *B.* Durch Umsetzung von Acetonhydrazon mit $NaHSO_3$ und Kaliumcyanid und Verseifen des erhaltenen α-Hydrazino-isobutyronitrils mit konz. Salzsäure (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **37** [1915], 1892 Anm.).

α.α'-Hydrazoisobuttersäure $C_8H_{16}O_4N_2$ = $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (H 560; E I 565).

H 560, Z. 21 v. u. statt „1012" lies „1018".

α.α'-Hydrazoisobuttersäure-dimethylester $C_{10}H_{20}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 560). D_4^{101}: 0,9681 (v. AUWERS, *A.* **437**, 82). n_α^{101}: 1,4060; n_{He}^{101}: 1,4080; n_β^{101}: 1,4133.

α.α'-Hydrazoisobuttersäure-diäthylester $C_{12}H_{24}O_4N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 560). $D_4^{20,5}$: 0,9985 (v. AUWERS, *A.* **437**, 82). $n_\alpha^{20,5}$: 1,4317; $n_{He}^{20,5}$: 1,4340; $n_\beta^{20,5}$: 1,4394; $n_\gamma^{20,5}$: 1,4441.

E. Hydrazino-oxo-carbonsäuren.

α-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-acetessigsäure-äthylester $C_{10}H_{16}O_7N_2$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit Azodicarbonsäuredimethylester (DIELS, *B.* **55**, 1527; *A.* **429**, 53). Aus β-Amino-α-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-crotonsäure-äthylester (s. u.) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (D.). — Krystalle (aus Methanol). F: 113°.

α-[α.β-Dicarbäthoxy-hydrazino]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_7N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DIELS, *A.* **429**, 51, 53). — Tafeln (aus Methanol oder Benzol). F: 75°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Benzol und Petroläther. Löst sich in starker Salzsäure, in konzentriertem wäßrigem Ammoniak und in starken Alkalilaugen ohne Zersetzung.

β-Imino-α-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-buttersäure-äthylester bzw. **β-Amino-α-[α.β-dicarbomethoxy-hydrazino]-crotonsäure-äthylester** $C_{10}H_{17}O_6N_3$ = $CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Azodicarbonsäuredimethylester und β-Amino-crotonsäure-äthylester in Äther (DIELS, *B.* **55**, 1527; *A.* **429**, 52). — Krystalle (aus Methanol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, kaltem Benzol und Petroläther. — Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure entsteht α-[α.β-Dicarbomethoxy-hydrazino]-acetessigsäure-äthylester (s. o.).

β-Imino-α-[α.β-dicarbäthoxy-hydrazino]-buttersäure-äthylester bzw. **β-Amino-α-[α.β-dicarbäthoxy-hydrazino]-crotonsäure-äthylester** $C_{12}H_{21}O_6N_3$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DIELS, *A.* **429**, 50). — Krystalle. F: 88°.

F. Amino-hydrazine.

2-Hydrazino-1-amino-äthan, β-Amino-äthylhydrazin $C_2H_9N_3$ = $H_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Sulfoperamidsäure $H_2N \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ auf Äthylendiamin in siedender verdünnter Kalilauge (SOMMER, SCHULZ, NASSAU, *Z. anorg. Ch.* **147**, 150). — Das Oxalat gibt mit Benzaldehyd in Kalilauge Benzaldehyd-[β-amino-äthylhydrazon]. — $C_2H_9N_3 + 2HCl$. Krystalle. Sintert bei 165—166°, zersetzt sich bei 200—205°. Sehr leicht löslich in Wasser, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Oxalat $C_2H_9N_3 + 2C_2H_2O_4$. Doppelbrechende Nadeln. F: 204°. Leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — Pikrat $C_2H_9N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 166° (Zers.).

XIII. Azo-Verbindungen.

A. Azoderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Methyldiimid $CH_4N_2 = CH_3\cdot N:NH$.

Dimethyldiimid, Azomethan $C_2H_6N_2 = CH_3\cdot N:N\cdot CH_3$ (H 562; E I 566). *B.* Entsteht in Form der Verbindung $C_2H_6N_2 + 2CuCl$ (s. u.) beim Behandeln von Hydrazomethan-acetat mit Kupfersulfat in Natriumacetat-Lösung in Gegenwart von Salzsäure, Natriumchlorid oder Kupfer(II)-chlorid bei gewöhnlicher Temperatur (DIELS, KOLL, *A.* **443**, 268). Zur Bildung nach THIELE (*B.* **42**, 2578) vgl. RAMSPERGER, *Am. Soc.* **49**, 913. — Dampfdruck bei 2°: 758 mm (R.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum von gasförmigem Azomethan: R., *Am. Soc.* **50**, 125. — Geschwindigkeit der photochemischen Zersetzung durch Licht von $\lambda = 366$ mµ bei 20° und Anfangsdrucken zwischen 1,207 und 257,4 mm sowie Energieausbeute bei der photochemischen Zersetzung: R., *Am. Soc.* **50**, 125. Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung zwischen 278,6° und 327,4° bei Anfangsdrucken zwischen 36,2 und 434,6 mm: R., *Am. Soc.* **49**, 914; bei 290° und 330° und Anfangsdrucken zwischen 0,26 und 707,9 mm: R., *Am. Soc.* **49**, 1495. Zur photochemischen und thermischen Zersetzung vgl. a. R., *Pr. nation. Acad. USA.* **13**, 849; *C.* **1928** I, 632. — $C_2H_6N_2 + 2CuCl$. Rote Krystalle (aus Kaliumchlorid-Lösung). Zerfällt beim Erwärmen in die Komponenten (DIELS, KOLL).

2. Isopropyldiimid $C_3H_8N_2 = (CH_3)_2CH\cdot N:NH$.

Methylisopropyldiimid $C_4H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot N:N\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von N-Methyl-N'-isopropyl-hydrazin mit 30%igem Wasserstoffperoxyd unter Kühlung (RAMSPERGER, *Am. Soc.* **51**, 920). — Gelbliche Flüssigkeit. Druckabhängigkeit des Siedepunkts: R. — Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung zwischen 250° und 332° und Anfangsdrucken zwischen 0,06 und 131,2 mm: R., *Am. Soc.* **51**, 2135.

Diisopropyldiimid, 2.2'-Azopropan, „Azoisopropan" $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot N:N\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylketazin und 2 Atomen Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Anwesenheit oder Abwesenheit von Lösungsmitteln (TAIPALE, Ж. **54**, 657, 666; **56**, 87; *C.* **1924** I, 902; vgl. a. LOCHTE, BAILEY, *B.* **56**, 1800). Aus N.N'-Diisopropylhydrazin bei der Oxydation mit ammoniakalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung, mit gelbem Quecksilberoxyd in Äther oder mit Eisenchlorid in Wasser (T., *B.* **56**, 960; Ж. **54**, 665), mit Kupfer(II)-chlorid in Natriumacetat-Lösung (DIELS, KOLL, *A.* **443**, 270), mit Kupfer(II)-acetat in verd. Natronlauge (L., NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **44**, 2561) oder beim Aufbewahren des Monohydrochlorids mit Kupfer(II)-oxyd in Abwesenheit eines Lösungsmittels (L., N., B.). — Gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem, süßem Geruch. Kp_{760}: 88—88,5° (T., *B.* **56**, 960); Kp_{750}: 88,5° (L., N., B.), 89° (T., Ж. **54**, 651). D_4^{22}: 0,7408; n_D^{22}: 1,3890 (L., N., B.); an zwei Präparaten verschiedener Herstellungsweise wurde gefunden D_4^0: 0,7612; D_4^{20}: 0,7414; n_α^{20}: 1,3866; n_D^{20}: 1,3889; n_β^{20}: 1,3942 und D_4^0: 0,7595; D_4^{20}: 0,7399; n_α^{20}: 1,3886; n_D^{20}: 1,3905; n_β^{20}: 1,3964 (T., Ж. **54**, 667). Mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (L., N., B.), unlöslich in Wasser (T.); unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen (L., N., B.). Reagiert neutral auf Lackmus (L., N., B.; T.).

Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung zwischen 250° und 290° bei Anfangsdrucken zwischen 46 und 0,25 mm: RAMSPERGER, *Am. Soc.* **50**, 717; vgl. R., *Pr. nation. Acad. USA.* **13**, 849; *C.* **1928** I, 632. Lagert sich bei längerer Einw. von festem Alkalihydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur oder schneller beim Erhitzen mit festem Alkalihydroxyd im Rohr auf 180° in Aceton-isopropylhydrazon (S. 961) um (LOCHTE, NOYES, BAILEY, *Am. Soc.* **44**, 2558, 2562). Reduziert weder ammoniakalische Silber-Lösung noch Fehlingsche Lösung (TAIPALE, Ж. **54**, 651). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin, durch Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol zu N.N'-Diisopropyl-hydrazin reduziert (L., N., B.). Beim Kochen mit 10—18%iger Salzsäure (L., N., B.) oder beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Alkohol oder Äther (T., Ж. **54**, 668) entstehen Isopropylhydrazin und Aceton. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat entsteht N.N'(oder N'.N')-Dibenzoyl-N-isopropyl-hydrazin (T.). — Physiologisches Verhalten: BODANSKY, *J. biol. Chem.* **58**, 809. — **Verbindung mit Kupfer(I)-chlorid.** Zur Zusammensetzung vgl. DIELS, KOLL, *A.* **443**, 271. Rote, sehr zersetzliche Prismen. — **Pikrat** $C_6H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Zersetzt sich bei 87—88° (TAIPALE, Ж. **54**, 667).

N-Isopropyl-diimid-N'-carbonsäureamid, „Carbonamidazopropan" $C_4H_9ON_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Isopropyl-semicarbazid mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung oder mit Bromwasser (NEIGHBORS, Mitarb., *Am. Soc.* **44**, 1561). — Tiefgelbe Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 65,5—66°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Geht bei Zusatz von etwas Kalilauge zu der wäßr. Lösung rasch, beim Aufbewahren an der Luft oder in saurer Lösung allmählich in Aceton-semicarbazon über.

3. Isobutyldiimid $C_4H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N:NH$.

Diisobutyldiimid, „Azoisobutan" $C_8H_{18}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Hydrieren von Isobutyraldazin in Methanol, Alkohol oder Äther in Gegenwart von Platinschwarz (TAIPALE, Ж. **56**, 92, 100; *C.* **1926** I, 871). Aus N.N'-Diisobutyl-hydrazin durch Oxydation an der Luft, beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Ammoniak, beim Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd in Äther oder in geringerer Menge beim Behandeln des Monohydrochlorids mit Natriumnitrit in Wasser und Destillieren des Reaktionsprodukts unter 12—18 mm Druck (T., Ж. **56**, 94, 98). — Hellgelbe Flüssigkeit von unangenehmem, süßlichem Geruch. Kp_{752}: 145—145,5°; Kp_{15}: 42,5° (T., Ж. **56**, 87, 98, 99). An zwei Präparaten verschiedener Herstellungsweise wurde gefunden D_4^0: 0,7935; D_4^{20}: 0,7757; n_D^{20}: 1,4127 und D_4^0: 0,7949; D_4^{20}: 0,7768; n_D^{20}: 1,4129. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Lagert sich bei längerer Einw. von Kaliumhydroxyd in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei ca. 150° oder in siedendem Äther in Isobutyraldehyd-isobutylhydrazon (S. 963) um (T., Ж. **56**, 101, 103). Gibt beim Hydrieren in Alkohol in Gegenwart von Platinschwarz N.N'-Diisobutyl-hydrazin als Hauptprodukt neben Isobutylamin und Diisobutylamin. Beim Sättigen der Lösungen in Alkohol, Äther oder Benzol mit Chlorwasserstoff oder beim Behandeln mit wasserfreier Oxalsäure in Äther entsteht Isobutylhydrazin. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat in Benzol bildet sich N.N'(oder N'.N')-Dibenzoyl-N-isobutyl-hydrazin.

B. Azoderivate der Carbonsäuren.

Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Azoderivate der Propan-carbonsäure-(2) $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$.

α.α'-Azoisobuttersäure-dimethylester $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 563). $D_4^{17,3}$: 1,0365 (v. AUWERS, HEIMKE, *B.* **61**, 1034). $n_\alpha^{17,3}$: 1,4334; $n_{He}^{17,3}$: 1,4361; $n_\beta^{17,3}$: 1,4419.

α.α'-Azoisobuttersäure-diäthylester $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 563). $D_4^{18,9}$: 0,9932 (v. AUWERS, HEIMKE, *B.* **61**, 1034). $n_\alpha^{18,9}$: 1,4283; $n_{He}^{18,9}$: 1,4307; $n_\beta^{18,9}$: 1,4365.

2. Azoderivate der Butan-carbonsäure-(2) $C_5H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Bis-[α-methyl-α-cyan-propyl]-diimid, α.α'-Azo-methyläthylacetonitril $C_{10}H_{16}N_4$ = $NC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot N:N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CN$ (E I 566). Prismen (aus Alkohol). F: 57° (DOX, *Am. Soc.* **47**, 1473). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Spaltet beim Erwärmen in Alkohol oder Äther Blausäure ab. Liefert beim Eintragen in auf 100° erwärmte 75%ige Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 125° niedrigerschmelzende α.α'-Dimethyl-α.α'-diäthyl-bernsteinsäure (E II **2**, 612) und Methyläthylessigsäure.

3. Azoderivate der Pentan-carbonsäure-(3) $C_6H_{12}O_2 = (C_2H_5)_2CH \cdot CO_2H$.

Bis-[α-äthyl-α-cyan-propyl]-diimid, α.α'-Azo-diäthylacetonitril $C_{12}H_{20}N_4$ = $NC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot N:N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$ (E I 566). F: 74—75° (DOX, *Am. Soc.* **47**, 1475). — Liefert beim Eintragen in auf 100° erwärmte 75%ige Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsgemischs auf 140° Tetraäthylbernsteinsäure, Tetraäthylbernsteinsäure-dinitril und Diäthylessigsäure.

C. Azoderivate der Sulfonsäuren.

Bis-sulfomethyl-diimid, Azomethan-α.α'-disulfonsäure $C_2H_6O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot CH_2 \cdot N{:}N \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ s. E II 1, 651.

XIV. Nitramine, Isonitramine, Nitrosohydroxylamine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot N_2O_2H$)

A. Verbindungen, die einmal die Gruppe N_2O_2H enthalten.

1. **Methylnitramin, N-Nitro-methylamin, Nitraminomethan** $CH_4O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form (H 567; E I 568). Physiologisches Verhalten: E. Pfankuch in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt., Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 1044.

2. **Äthylnitramin, N-Nitro-äthylamin, Nitraminoäthan** $C_2H_6O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ bzw. desmotrope Form (H 569; E I 568). *B.* Aus N-Nitro-N-äthyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-harnstoff oder dem entsprechenden 2.6-Dinitro-4-methyl-phenyl-Derivat beim Erwärmen mit Wasser (Kniphorst, *R.* **44**, 697, 702). — $Ba(C_2H_5O_2N_2)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (K.). $Ba(C_2H_5O_2N_2)_2 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (Dikshoorn, *R.* **48**, 525).

B. Verbindungen, die zweimal die Gruppe N_2O_2H enthalten.

Bis-nitrosohydroxylamino-methan, Methylen-bis-nitrosohydroxylamin, Methylendiisonitramin $CH_4O_4N_4 = CH_2[N(OH) \cdot NO]_2$ s. E II 1, 651.

C. Sulfo-nitrosohydroxylamine.

Nitrosohydroxylamino-methan-sulfonsäure $CH_4O_5N_2S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot NO$ s. E II 1, 651.

XV. Tetrazene.

1.1.4.4-Tetraallyl-tetrazen $C_{12}H_{20}N_4 = (CH_2{:}CH \cdot CH_2)_2N \cdot N{:}N \cdot N(CH_2 \cdot CH{:}CH_2)_2$. *B.* Aus N.N-Diallyl-hydrazin beim Behandeln mit Azodicarbonsäure-diäthylester in Äther bei —10° (Diels, *B.* **56**, 1936). — Hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem, betäubendem Geruch. Kp_{752}: 113°. Explodiert beim Erhitzen über den Siedepunkt. — Pikrat und Quecksilberchlorid-Doppelsalz krystallisieren schlecht. [Knobloch]

XVI. C-Phosphor-Verbindungen.

Buchliteratur. J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part III: A. E. GODDARD, Derivatives of phosphorus, antimony and bismuth [London 1936]. — CH. COURTOT und V. GRIGNARD, Traité de chimie organique. Bd. XIV [Paris 1939], S. 505.

1. Phosphine.

A. Monophosphine.

Monophosphine $C_nH_{2n+3}P$.

1. **Methylphosphin** $CH_5P = CH_3 \cdot PH_2$ (H 580). Einfluß auf den Zünddruck von Phosphorwasserstoff-Sauerstoff-Gemischen: TRAUTZ, GABLER, *Z. anorg. Ch.* **180**, 349.

Trimethylphosphin $C_3H_9P = (CH_3)_3P$ (H 580). *B.* Zur Bildung nach A. W. HOFMANN (*B.* **4** [1871], 209) und CAHOURS, A. W. HOFMANN (*A.* **104** [1857], 29) vgl. RENSHAW, BELL, *Am. Soc.* **43**, 917.

Tetramethylphosphoniumhydroxyd $C_4H_{13}OP = (CH_3)_4P \cdot OH$ (H 581; E I 571). Liefert bei der Destillation in einer Stickstoffatmosphäre Methan und Trimethylphosphinoxyd (S. 973) (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2349). — Jodid $C_4H_{12}P \cdot I$. Physiologisches Verhalten: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 321, 322, 331, 335, 336; *C.* **1925** II, 1466. — Pikrat $C_4H_{12}P \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 290° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2349).

2. **Äthylphosphin** $C_2H_7P = C_2H_5 \cdot PH_2$ (H 581). *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von gleichen Teilen Phosphoniumjodid und Äthyljodid mit Zinkoxyd auf 150° (CUNEO, *R. A. L.* [5] **32** II, 357). — Kp: 25°. — Einw. auf das Blutserum: C.

Trimethyläthylphosphoniumhydroxyd $C_5H_{15}OP = C_2H_5 \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$ (H 582). Liefert bei der Destillation in einer Stickstoff-Atmosphäre Methan, Dimethyläthylphosphinoxyd (S. **973**) und geringe Mengen Wasserstoff (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2350). — Pikrat $C_5H_{14}P \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 290°.

Triäthylphosphin $C_6H_{15}P = (C_2H_5)_3P$ (H 582; E I 571). *B.* Aus Tetraäthylphosphoniumjodid und 1 Mol Triphenylmethylnatrium in Äther (COFFMAN, MARVEL, *Am. Soc.* **51**, 3500). Zur *Darstellung* nach HIBBERT (*B.* **39** [1906], 161) vgl. SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 298. — Beugung von Röntgenstrahlen an flüssigem Triäthylphosphin: KATZ, *Z. Phys.* **45**, 109; *C.* **1928** I, 154.

Bei der Einw. von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Siliciumtetrachlorid oder Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 entsteht Phosphor bzw. Silicium bzw. Schwefel (COLLIE, *Soc.* **127**, 964). Mit Zinn(IV)-chlorid und Zinkchlorid bilden sich weiße Doppelsalze (C.). Beim Einleiten von Stickoxydul in siedendes Triäthylphosphin erhält man Triäthylphosphinoxyd (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 884). Eine Lösung von Triäthylphosphin in Petroläther liefert beim Einleiten von überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure das stickstoffwasserstoffsaure Salz des Triäthylphosphinimids (ST., H., *Helv.* **4**, 879). Durch Behandlung mit Methylazid in Petroläther unter Eiskühlung erhält man Triäthylphosphinmethylimid; reagiert analog mit anderen Aziden (ST., H., *Helv.* **4**, 879). Reagiert nicht mit Chlor- oder Brombenzol, wohl aber mit Jodbenzol unter Bildung einer Verbindung $C_6H_{15}P + C_6H_5I$ (s. bei Jodbenzol, Syst. Nr. 464) (C.). Reaktion mit aliphatischen Aldehyden: C. Liefert beim Erwärmen mit 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon in Toluol unter Einleiten von Luft Triäthylphosphinoxyd und -sulfid und 4.4'-Dimethoxy-benzophenon; reagiert analog mit einigen

anderen Thiobenzophenonderivaten und mit Xanthion; bei dieser Reaktion ist ein nur in Lösung bekanntes Triäthylphosphin-peroxyd als Zwischenprodukt anzunehmen (SCHÖNBERG, KRÜLL, *B.* **59**, 1405; vgl. a. ENGLER, WILD, *B.* **30** [1897], 1676; A. SCHÖNBERG, Thioketone, Thioacetale und Äthylensulfide [Stuttgart 1933], S. 45). Bei Gegenwart von Triäthylphosphin entsteht bei der Polymerisation von Methylisocyanat außer Trimethylisocyanurat (Syst. Nr. 3889) auch 3.5-Dimethyl-4.6-dioxo-2-methylimino-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin und 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-tetrahydro-1.3.5-oxdiazin (Syst. Nr. 4575) (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 299).

Verbindung mit Jodoform $2\,C_6H_{15}P + 3\,CHI_3$. *B.* Aus Triäthylphosphin oder der Verbindung von Triäthylphosphin mit Schwefelkohlenstoff (s. u.) und Jodoform in warmem Alkohol (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 258). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Das Präparat aus Triäthylphosphin schmilzt bei 128—129°, das aus der Verbindung von Triäthylphosphin mit Schwefelkohlenstoff bei 122—123°. — Verbindung mit Schwefelkohlenstoff $C_6H_{15}P + CS_2$ s. u.

Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd $C_7H_{19}OP = (C_2H_5)_3P(CH_3)\cdot OH$ (H 583). Liefert bei der Destillation in einer Stickstoff-Atmosphäre Methan, Triäthylphosphinoxyd und andere Produkte (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2350). — Jodid $C_7H_{18}P\cdot I$. Blättchen (aus absol. Alkohol). — Pikrat $C_7H_{18}P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 239°.

Tetraäthylphosphoniumhydroxyd $C_8H_{21}OP = (C_2H_5)_4P\cdot OH$ (H 584; E I 571). Das Jodid liefert bei der Einw. von Triphenylmethylnatrium in Äther Triäthylphosphin und Triphenylmethan (COFFMAN, MARVEL, *Am. Soc.* **51**, 3500). — Die bei der Elektrolyse des Jodids in flüssigem Ammoniak an der Kathode entstehende Lösung färbt sich auf Zusatz von 2.6-Dimethyl-pyron schwach gelb unter gleichzeitiger Bildung eines braunen Niederschlags; mit Tetraphenyläthylen entstehen rosafarbene Schlieren (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895).

Bromid $C_8H_{20}P\cdot Br$. Nadeln. F: ca. 320° (Zers.) (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 2974). — Verbindung des Bromids mit Jodoform. Braungelbes Pulver. Beginnt bei ca. 180° sich zu zersetzen und schmilzt bei ca. 200° (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 2975). — Jodid $C_8H_{20}P\cdot I$. Nach MASSON, KIRKLAND (*Soc.* **55** [1889], 138) hergestellte Präparate enthalten Kaliumjodid und können davon durch mehrmaliges Aussalzen mit Kaliumcarbonat aus wäßr. Lösung befreit werden (PR. CH. RÂY, N. RÂY, *J. indian chem. Soc.* **5** [1928], 733 Anm.). F: 270—278° (COFFMAN, MARVEL, *Am. Soc.* **51**, 3500). — Trijodid $C_8H_{20}P\cdot I + I_2$. *B.* Bei der Einw. von Chinon auf Tetraäthylphosphoniumjodid in heißem Eisessig (ST., BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 263). Rotbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 69—70°. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_8H_{20}P\cdot I + CHI_3$. Gelbe Krystalle. F: 212—215° (unter Dunkelfärbung) (ST., SCH., *B.* **54**, 2974). Unlöslich in Äther und Petroläther, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in heißem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Aceton, leicht löslich in heißem Pyridin und heißem Alkohol. — Nitrit $C_8H_{20}P\cdot NO_2$. Schwach gelbliche, sehr zerfließliche Krystalle (PR. CH. RÂY, N. RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6**, 734; *C.* **1929** I, 1674).

Doppelsalze des Sulfats $[C_8H_{20}P]_2SO_4$ (PR. CH. RÂY, N. RÂY, *J. indian chem. Soc.* **6** [1929], 29, 30): $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + 2CuSO_4 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Hellblaue Krystalle. — $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + MgSO_4 + 8H_2O$. Krystalle. — $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + 2MgSO_4 + H_2SO_4$. Krystalle. — $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + 2MgSO_4 + H_2SO_4 + 1(?)H_2O$. Hygroskopische Krystalle. — $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + 2MgSO_4 + H_2SO_4 + 2(?)H_2O$. Hygroskopische Krystalle. — $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + 2MgSO_4 + 2H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle. — $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + ZnSO_4 + 8H_2O$. Krystalle. — $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + CoSO_4 + 8H_2O$. Krystalle von der Farbe des Kobaltsulfats. — $[C_8H_{20}P]_2SO_4 + NiSO_4 + 8H_2O$. Krystalle von der Farbe des Nickelsulfats.

Tetraäthylphosphoniumcupribiuret $[C_8H_{20}P]_2[Cu(C_2H_3O_2N_3)_2] + 4H_2O$. Hellrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe (TRAUBE, WOLFF, *B.* **60**, 46).

Anhydrid des Diäthylphosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxyäthylats, Verbindung von Triäthylphosphin mit Schwefelkohlenstoff $C_7H_{15}S_2P = (C_2H_5)_3P^+\cdot CS\cdot S^-$ (H 586; E I 571). Zur Konstitution vgl. DAVIES, WALTERS, *Soc.* **1935**, 1787; JENSEN, *J. pr.* [2] **148** [1937], 101. — Monoklin-prismatische, dichroitische Krystalle (aus absol. Alkohol) (JAEGER, *Versl. Akad. Amsterdam* **35**, 67; *C.* **1926** II, 200). F: 121—122° (korr.; Zers.); der Schmelzpunkt 95° (nach A. W. HOFFMANN, *A. Spl.* **1**, 32) ist unrichtig (WIBAUT, *R.* **44**, 239). — Liefert bei 4—5-monatigem Aufbewahren im verschlossenen Gefäß unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Triäthylphosphinsulfid (S. 974) (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 258 Anm. 1). Liefert mit Jodoform in heißem Alkohol eine Verbindung von Triäthylphosphin mit Jodoform (s. o.) (ST., B., *J. pr.* [2] **109**, 258).

3. Propylphosphin $C_3H_9P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PH_2$.

Triäthylpropylphosphoniumhydroxyd $C_9H_{23}OP = C_2H_5\cdot CH_2\cdot P(C_2H_5)_3\cdot OH$ (H 587). *B.* Das Jodid entsteht aus Triäthylphosphin und Propyljodid in absol. Alkohol bei 30°

(FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2351) oder in Äther (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 257). — Das Hydroxyd liefert bei der Destillation in einer Stickstoff-Atmosphäre Äthan, Propan, Triäthylphosphinoxyd und Diäthylpropylphosphinoxyd (F., I.). — Jodid $C_9H_{22}P\cdot I$. Nadeln. F: 178—180° (ST., B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol (ST., B.). — Pikrat $C_9H_{22}P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (F., I.).

Tripropylphosphin $C_9H_{21}P = (C_2H_5\cdot CH_2)_3P$. *B.* Aus Propylmagnesiumbromid und Phosphortrichlorid in Äther (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929**, 1264; FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2348). — Kp_{18}: 72—73°; Kp_{16-17}: 121—122° (F., I.); Kp_{50}: 103,5°; Kp_{760}: 187,5° (D., P., J.). D_4^{25}: 0,807 (D., P., J.). — $C_9H_{21}P + HgCl_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 137° (D., P., J.).

Methyltripropylphosphoniumhydroxyd $C_{10}H_{25}OP = (C_2H_5\cdot CH_2)_3P(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{24}P\cdot I$. *B.* Aus Tripropylphosphin und Methyljodid (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929**, 1263). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212,5°.

Äthyltripropylphosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{27}OP = (C_2H_5\cdot CH_2)_3P(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tripropylphosphin und Äthyljodid in Alkohol bei Zimmertemperatur (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2351). — Das Hydroxyd liefert bei der Destillation in einer Stickstoffatmosphäre Äthan, Propan und ein Gemisch von Alkylphosphinoxyden. — Jodid $C_{11}H_{26}P\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). — Pikrat $C_{11}H_{26}P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 64°.

Tetrapropylphosphoniumhydroxyd $C_{12}H_{29}OP = (C_2H_5\cdot CH_2)_4P\cdot OH$. — Bromid $C_{12}H_{28}P\cdot Br$. *B.* Aus Tripropylphosphin und Propylbromid (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929**, 1264). Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200°.

Verbindung von Tripropylphosphin mit Schwefelkohlenstoff $C_{10}H_{21}S_2P = (C_2H_5\cdot CH_2)_3P^+\cdot CS\cdot S^-$. — *B.* Aus Tripropylphosphin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929**, 1264). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°.

Triäthyl-(γ-brom-propyl)-phosphoniumhydroxyd $C_9H_{22}OBrP = (C_2H_5)_3P(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br)\cdot OH$. — Bromid $C_9H_{21}BrP\cdot Br$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Trimethylenbromid (COLLIE, *Soc.* **127**, 965). Krystalle.

4. Phosphine $C_4H_{11}P$.

1. ***Butylphosphin*** $C_4H_{11}P = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PH_2$.

Tripropylbutylphosphoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}OP = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot P(CH_2\cdot C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tripropylphosphin und Butyljodid in Alkohol anfangs bei Zimmertemperatur, zum Schluß auf dem Wasserbad (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2351). — Das Hydroxyd liefert bei der Destillation in einer Stickstoff-Atmosphäre Propan, Butan und andere Produkte. — Jodid $C_{13}H_{30}P\cdot I$. Nadeln (aus Äthylacetat). F: 239—240°. — Pikrat $C_{13}H_{30}P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 67°.

Tributylphosphin $C_{12}H_{27}P = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_3P$. *B.* Aus Butylmagnesiumbromid und Phosphortrichlorid in Äther bei 0°, zum Schluß auf dem Wasserbad (DAVIES, JONES, *Soc.* **1929**, 33). — Flüssigkeit. Kp_{50}: 149,5° (korr.) (D., J.); Kp_{16-17}: 121—122° (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2348). D_4^{25}: 0,8118 (D., J.). Ist mit Alkohol, Äther und Benzol in allen Verhältnissen mischbar, nicht mischbar, dagegen mit Wasser (D., J.). — Liefert beim Kochen unter Einleiten von Luft oder beim Erwärmen mit 40%iger Salpetersäure Tributylphosphinoxyd (D., J.). Mit alkoh. Quecksilberchlorid-Lösung entsteht ein amorphes Additionsprodukt (D., J.).

Verbindung von Tributylphosphin mit Schwefelkohlenstoff $C_{13}H_{27}S_2P = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_3P^+\cdot CS\cdot S^-$. *B.* Aus Tributylphosphin und Schwefelkohlenstoff in absol. Alkohol (DAVIES, JONES, *Soc.* **1929**, 34). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 65,5° (korr.). — Wird durch heißen Alkohol oder Äther in die Komponenten zerlegt.

Methyltributylphosphoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}OP = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_3P(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{30}P\cdot I$. *B.* Aus Tributylphosphin und Methyljodid in Äther (DAVIES, JONES, *Soc.* **1929**, 34). Krystalle. F: 133,5° (korr.).

Äthyltributylphosphoniumhydroxyd $C_{14}H_{33}OP = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_3P(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{32}P\cdot I$. *B.* Aus Tributylphosphin und Äthyljodid in Äther (DAVIES, JONES, *Soc.* **1929**, 34). F: 153° (korr.).

Propyltributylphosphoniumhydroxyd $C_{15}H_{35}OP = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_3P(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Propyljodid auf Tributylphosphin in Alkohol und nachfolgende Behandlung des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd in Wasser (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2356). — Liefert bei der Destillation in einer Stickstoff-Atmosphäre Propan, Butan und andere Produkte.

2. ***Isobutylphosphin*** $C_4H_{11}P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PH_2$.

Triisobutylphosphin $C_{12}H_{27}P = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3P$ (H 588). *B.* Aus Isobutylmagnesiumbromid und Phosphortrichlorid in Äther (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929,** 1265). — Kp_{50}: 126°. — Gibt mit Schwefelkohlenstoff sehr unbeständige, rote Krystalle. — $C_{12}H_{27}P + HgCl_2$. Platten (aus Alkohol). F: 191,5°.

Methyltriisobutylphosphoniumhydroxyd $C_{13}H_{31}OP = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3P(CH_3) \cdot OH$ (H 588). — Jodid $C_{13}H_{30}P \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 287° (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929,** 1265). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

5. Phosphine $C_5H_{13}P$.

1. ***Pentylphosphin, n-Amylphosphin*** $C_5H_{13}P = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot PH_2$.

Tri-n-amylphosphin $C_{15}H_{33}P = (CH_3 \cdot [CH_2]_4)_3P$. *B.* Aus n-Amylmagnesiumbromid und Phosphortrichlorid in Äther (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929,** 1265). — Kp_{50}: 185,5°. D_4^{20}: 0,820. — Liefert bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff die nachfolgende Verbindung.

Verbindung von Tri-n-amyl-phosphin mit Schwefelkohlenstoff $C_{16}H_{33}S_2P = (CH_3 \cdot [CH_2]_4)_3P^+ \cdot CS \cdot S^-$. *B.* Aus Tri-n-amylphosphin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929,** 1265). — F: 55°.

2. ***β-Methyl-butylphosphin*** $C_5H_{13}P = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot PH_2$.

Tris-(β-methyl-butyl)-phosphin $C_{15}H_{33}P = [CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2]_3P$. *B.* Aus β-Methyl-butylmagnesiumbromid und Phosphortrichlorid in Äther (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929,** 1266). — Kp_{10}: 113—117°.

3. ***γ-Methyl-butylphosphin, Isoamylphosphin*** $C_5H_{13}P = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH_2$.

Triisoamylphosphin $C_{15}H_{33}P = (C_5H_{11})_3P$ (H 588). *B.* Aus Isoamylmagnesiumbromid und Phosphortrichlorid (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929,** 1267) oder Phosphortribromid (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4,** 884) in Äther unter Luftausschluß. — Kp_{11}: 131° (D., P., J.), 131—132° (ST., H.). — Gibt mit Schwefel Triisoamylphosphinsulfid (ST., H.). Liefert bei gelindem Erwärmen mit Äthylazid in Petroläther in einer Stickstoff-Atmosphäre Triisoamylphosphin-äthylimid und Stickstoff; reagiert analog mit Phenylazid in Petroläther + Äther bei Zimmertemperatur; unter Kühlung erhält man dagegen die Verbindung $(C_5H_{11})_3P{:}N \cdot N{:}N \cdot C_6H_5$ (Syst. Nr. 2228) (ST., H.).

Verbindung von Triisoamylphosphin mit Schwefelkohlenstoff $C_{16}H_{33}S_2P = (C_5H_{11})_3P^+ \cdot CS \cdot S^-$. *B.* Aus Triisoamylphosphin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929,** 1267; vgl. STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4,** 885). — Rote Nadeln. F: 79,5° (D., P., J.). — Zerfällt beim Erhitzen in die Ausgangsstoffe (ST., H.).

Methyltriisoamylphosphoniumhydroxyd $C_{16}H_{37}OP = (C_5H_{11})_3P(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triisoamylphosphin und Methyljodid in Äther in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (DAVIES, PEARSE, JONES, *Soc.* **1929,** 1267). — Jodid $C_{16}H_{36}P \cdot I$. Öl, das beim Aufbewahren erstarrt.

6. n-Octylphosphin $C_8H_{19}P = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot PH_2$.

Tripropyl-n-octylphosphoniumhydroxyd $C_{17}H_{39}OP = (C_3H_7)_3P([CH_2]_7 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Tripropylphosphin und n-Octylbromid in Alkohol erst bei Zimmertemperatur, dann auf dem Wasserbad (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929,** 2352). — Bei der Destillation des Hydroxyds in einer Stickstoff-Atmosphäre entstehen Propan, Octan und andere Produkte. — Chlorid, Bromid und Jodid sind flüssig. — $C_{17}H_{38}P \cdot Cl + AuCl_3$. Prismen aus Ligroin + Alkohol). F: 38°.

B. Oxy-phosphine.

Tetrakis-oxymethyl-phosphoniumhydroxyd $C_4H_{13}O_5P = (HO \cdot CH_2)_4P \cdot OH$ s. E II **1,** 651.

Trimethyl-[β-oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_5H_{15}O_2P = (CH_3)_3P(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (H 590). — Chlorid, Phosphocholin $C_5H_{14}OP \cdot Cl$. *B.* Bei der Einw. von Trimethylphosphin auf Äthylenchlorhydrin (HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25** [1925], 317). Physiologische Wirkung: H., R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25,** 341; *C.* **1925 II,** 1466.

Trimethyl-acetoxyäthyl-phosphoniumhydroxyd $C_7H_{17}O_3P = (CH_3)_3P(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. — Chlorid. Physiologische Wirkung: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 341; *C.* **1925** II, 1466.

Triäthyl-[β-oxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2P = (C_2H_5)_3P(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (H 590). — Bromid $C_8H_{20}OP\cdot Br$. Physiologische Wirkung: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **29**, 23, 28; *C.* **1927** I, 1857.

Triäthyl-[β-acetoxy-äthyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_3P = (C_2H_5)_3P(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. — Bromid $C_{10}H_{22}O_2P\cdot Br$. Physiologische Wirkung: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **29**, 23, 28; *C.* **1927** I, 1857.

C. Carboxy-phosphine.

Trimethyl-[carbäthoxy-methyl]-phosphoniumhydroxyd, Carbäthoxy-tetramethylphosphoniumhydroxyd $C_7H_{17}O_3P = (CH_3)_3P(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Trimethylphosphin und Chloressigester in kaltem Äther-Alkohol (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2356). — Die freie Base liefert bei der Destillation in einer Stickstoffatmosphäre Methan, Alkohol, Essigsäure und etwas Trimethylphosphinoxyd. — Chlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 160° (Zers.). — Pikrat $C_7H_{16}O_2P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°.

[Carbäthoxy-methyl]-triäthyl-phosphoniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_3P = (C_2H_5)_3P(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H 590). Physiologische Wirkung: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **29**, 23, 28; *C.* **1927** I, 1857.

2. Hydroxyphosphine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot PH\cdot OH$ bzw. $R\cdot PH_2O$).

Mono-hydroxyphosphine $C_nH_{2n+3}OP$.

1. Methylhydroxyphosphin, Methylphosphinoxyd $CH_5OP = CH_3\cdot PH\cdot OH$ bzw. $CH_3\cdot PH_2O$.

Trimethylphosphinoxyd $C_3H_9OP = (CH_3)_3PO$ (H 591). *B.* Durch Destillation von Tetramethylphosphoniumhydroxyd in einer Stickstoff-Atmosphäre (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2349). — F: 140—141°. — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_3H_9OP + CCl_3\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Ligroin). F: 64°.

Trimethylphosphinselenid $C_3H_9PSe = (CH_3)_3PSe$ (H 591). Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (korr.) (RENSHAW, BELL, *Am. Soc.* **43**, 918). Färbt sich beim Aufbewahren, besonders im Licht und an der Luft rötlich. Etwas löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol.

2. Äthylhydroxyphosphin, Äthylphosphinoxyd $C_2H_7OP = C_2H_5\cdot PH\cdot OH$ bzw. $C_2H_5\cdot PH_2O$.

Dimethyläthylphosphinoxyd $C_4H_{11}OP = (CH_3)_2(C_2H_5)PO$. *B.* Durch Destillation von Trimethyläthylphosphoniumhydroxyd in einer Stickstoff-Atmosphäre, neben anderen Produkten (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2350). — F: ca. 73—75°. Kp: 223—225°. Sehr hygroskopisch. Gibt mit Trichloressigsäure ein öliges Salz.

Methyldiäthylphosphinoxyd $C_5H_{13}OP = (CH_3)(C_2H_5)_2PO$. *B.* Neben Benzol bei der Destillation von Methyldiäthylphenylphosphoniumhydroxyd (MEISENHEIMER, Mitarb., *A.* **449**, 228). — Sehr hygroskopische Nadeln von obstartigem Geruch. Kp: 230°. Sublimiert im Vakuum bei Zimmertemperatur. Sehr leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Äther.

Triäthylphosphinoxyd $C_6H_{15}OP = (C_2H_5)_3PO$ (H 592; E I 572). *B.* Durch Destillation von Methyltriäthylphosphoniumhydroxyd in einer Stickstoff-Atmosphäre, neben anderen Produkten (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2351). Beim Einleiten von Stickoxydul in siedendes Triäthylphosphin (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 884). — F: ca. 46°; Kp: 238—240° (F., I.). — $2C_6H_{15}OP + H_2Cr_2O_7$. F: 99—100° (F., I.).

Triäthylphosphinimid $C_6H_{16}NP = (C_2H_5)_3P{:}NH$. *B.* Das stickstoffwasserstoffsaure Salz entsteht beim Einleiten von überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure in eine Lösung von Triäthylphosphin in Petroläther (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 879). —

$C_6H_{18}NP + HN_3$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Detoniert häufig beim Erhitzen. Läßt sich im Hochvakuum zum Teil unzersetzt destillieren.

Triäthylphosphin-methylimid $C_7H_{18}NP = (C_2H_5)_3P:N\cdot CH_3$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Methylazid in Petroläther unter Eiskühlung (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 879). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 94—96°. — Ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und gibt bei der Hydrolyse Triäthylphosphinoxyd und Methylamin.

Triäthylphosphin-äthylimid $C_8H_{20}NP = (C_2H_5)_3P:N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Triäthylphosphin und Äthylazid in Petroläther unter Eiskühlung (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 880). — Flüssigkeit. Kp_{11}: 93,5°. — Wird durch längeres Erhitzen auf 150° nicht verändert. Gibt mit Wasser Triäthylphosphinoxyd und Äthylamin. Liefert mit Äthylsenföl unter Eiskühlung oder beim Einleiten von Kohlendioxyd unter Kühlung Diäthyl-carbodiimid (S. **613**).

Triäthylphosphinsulfid $C_6H_{15}SP = (C_2H_5)_3PS$ (H 592; E I 572). *B.* Bei 4-monatigem Aufbewahren der Verbindung von Triäthylphosphin mit Schwefelkohlenstoff (S. **970**) (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 258 Anm. 1). Bei der Einw. von Triäthylphosphin auf 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon oder andere Thioketone in siedendem Toluol unter Einleiten von Luft, neben Triäthylphosphinoxyd und den entsprechenden Ketonen (SCHÖNBERG, KRÜLL, *B.* **59**, 1405). — F: 95° (PASCAL, *Bl.* [4] **33**, 179). Thermische Analyse der binären Gemische mit Triphenylphosphinsulfid: P. — Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol Diphenylketen in Benzol im Rohr als Hauptprodukt polymeres Diphenyl-thioketen $[(C_6H_5)_2C:CS]_x$ (Syst. Nr. 654) (STAUDINGER, RATHSAM, KJLESBERG, *Helv.* **3**, 860). — Verbindung von Triäthylphosphinsulfid-jodmethylat mit Jodoform $C_6H_{15}SP + CH_3I + 2CHI_3$. *B.* Beim Kochen von Triäthylphosphinsulfid mit Jodoform und Methyljodid in Alkohol (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 259). Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 84°.

3. Propylhydroxyphosphin, Propylphosphinoxyd $C_3H_9OP = C_2H_5\cdot CH_2\cdot PH\cdot OH$ bzw. $C_2H_5\cdot CH_2\cdot PH_2O$.

Diäthylpropylphosphinoxyd $C_7H_{17}OP = (C_2H_5)_2(C_2H_5\cdot CH_2)PO$. *B.* Durch Destillation von Triäthylpropylphosphoniumhydroxyd in einer Stickstoff-Atmosphäre, neben anderen Produkten (FENTON, INGOLD, *Soc.* **1929**, 2351). — Nicht rein erhalten. Ein durch Triäthylphosphinoxyd verunreinigtes Präparat zeigte Schmelzpunkt ca. 37°; Kp: 245—247°.

Tripropylphosphinoxyd (?) $C_9H_{21}OP = (C_2H_5\cdot CH_2)_3PO$ (H 592). *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht bei der Einw. von Propylmagnesiumbromid auf Phosphorsäure-triphenylester in Äther + Toluol bei 95° (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1066). — F: 36°. Kp: 280—282°.

4. Butylhydroxyphosphin, Butylphosphinoxyd $C_4H_{11}OP = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot PH\cdot OH$ bzw. $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot PH_2O$.

Tributylphosphinoxyd $C_{12}H_{27}OP = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_3PO$. *B.* Durch Einleiten von Luft in eine siedende Lösung von Tributylphosphin oder durch Oxydation von Tributylphosphin mit warmer 40%iger Salpetersäure (DAVIES, JONES, *Soc.* **1929**, 33, 34). Aus Butylmagnesiumbromid und Phosphoroxychlorid in Äther (D., J.). — Sehr hygroskopische Nadeln. Kp_{760}: ca. 300°.

5. Isoamylhydroxyphosphin, Isoamylphosphinoxyd $C_5H_{13}OP = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PH\cdot OH$ bzw. $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PH_2O$.

Triisoamylphosphin-äthylimid $C_{17}H_{38}NP = (C_5H_{11})_3P:N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Triisoamylphosphin und Äthylazid in Petroläther in einer Stickstoff-Atmosphäre (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 886). — Öl. $Kp_{0,23}$: 119°. Wird durch Feuchtigkeit sehr leicht zersetzt.

Triisoamylphosphinsulfid $C_{15}H_{33}SP = (C_5H_{11})_3PS$. *B.* Durch Einw. von Schwefel auf Triisoamylphosphin (STAUDINGER, HAUSER, *Helv.* **4**, 885). — F: 95,5—96,5°.

3. Phosphinigsäuren.

Diäthylphosphinsäure, Diäthylphosphinigsäure $C_4H_{11}O_2P = (C_2H_5)_2PO\cdot OH$ (H 593). *B.* Man läßt Phosphortrichlorid auf Zinkdiäthyl in Äther einwirken, versetzt die nach der Entfernung des entstandenen Triäthylphosphins verbleibende Lösung mit Natronlauge und kocht das sich abscheidende Öl mit Wasser (COLLIE, *Soc.* **127**, 964). — Erstarrt in Kältemischung zu Nadeln. Kp: ca. 320°. Löslich in Alkohol. — $AgC_4H_{10}O_2P$. Nadeln.

4. Phosphonsäuren.

A. Monophosphonsäuren.

Äthylphosphonsäurediäthylester $C_6H_{15}O_3P = CH_3\cdot CH_2\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$ (H 595; E I 573). *B.* Neben Triäthylphosphit beim Erhitzen des Silbersalzes des Diäthylphosphits in Paraffin unter vermindertem Druck auf ca. 200° (JANCZAK, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 783). — Kp_{8-11}: 83—85°; Kp_{16}: 89°. — Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat auf 100° Diäthyläther und ein nicht näher beschriebenes Natriumsalz des Äthylphosphonsäuremonoäthylesters.

B. Diphosphonsäuren.

Propan-diphosphonsäure-(1.3), Trimethylendiphosphonsäure $C_3H_{10}O_6P_2 = (HO)_2OP\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Trimethylenbromid mit 2 Mol Natrium-diäthylphosphit und Verseifen des nicht näher beschriebenen Tetraäthylesters (NYLÉN, *B.* **59**, 1126 Anm. 12). — F: 170,5—172°.

C. Oxy-phosphonsäuren.

[α-Oxy-alkyl]-phosphonsäuren (R)(R′)C(OH)·PO(OH)$_2$ sind bei den entsprechenden Oxoverbindungen (R)(R′)CO eingeordnet.

D. Phosphonsäuren der Carbonsäuren.

Phosphonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. Phosphonsäure der Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3\cdot CO_2H$.

Methan-carbonsäure-phosphonsäure, Phosphonoessigsäure $C_2H_5O_5P = (HO)_2OP\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Triäthylesters mit 1%iger Salzsäure bei 140—160° (NYLÉN, *B.* **57**, 1032) oder mit 15—17%iger Salzsäure bei 130° (ARBUSOW, KAMAJ, Ж. **61**, 622). — Krystalle (aus Eisessig oder Wasser). F: 142—143° (korr.) (N., *B.* **57**, 1032), 139,5° (unkorr.) (A., DUNIN, *B.* **60**, 293; Ж. **59**, 242). Die bei 0° gesättigte wäßrige Lösung enthält 64,5 Gew.-% Phosphonoessigsäure (N., *B.* **59**, 1123); leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol (N., *B.* **57**, 1032); leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton (A., D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1: $3,5\times10^{-3}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (N., *B.* **59**, 1123). Verbraucht bei der Titration mit Thymolphthalein als Indikator 3 Äquivalente Alkalilauge (N., *B.* **57**, 1032). — Zersetzt sich im Vakuum bei 280° unter Gasentwicklung (N., *B.* **57**, 1032).

Salze: NYLÉN, *B.* **57**, 1034, 1035. — Diammoniumsalz. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Dinatriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Monokaliumsalz. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $CuC_2H_3O_5P + 2H_2O$ (lufttrocken). Blaue Krystalle. — $Cu_3(C_2H_2O_5P)_2 + 8H_2O$ (lufttrocken). Blaue Würfel (aus Essigsäure). — $Ag_2C_2H_3O_5P$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3C_2H_2O_5P$. Krystalle. — $Ca_3(C_2H_2O_5P)_2 + H_2O$ (bei 160°). Rhomben oder Würfel. — $Ba_3(C_2H_2O_5P)_2 + H_2O$ (bei 160°). — $Zn_3(C_2H_2O_5P)_2 + H_2O$ (bei 160°). Würfel. — $Pb_3(C_2H_2O_5P)_2$ (bei 160°). Amorph. Unlöslich in 10%iger Essigsäure. — $Mn_3(C_2H_2O_5P)_2 + 6H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Rhomben. Schwer löslich in Wasser.

Essigsäureäthylester-phosphonsäure, Phosphonoessigsäure-C-äthylester $C_4H_9O_5P = (HO)_2OP\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure beim Kochen mit 5%iger absolut-alkoholischer Salzsäure (NYLÉN, *B.* **57**, 1032). — Schwach rötliche viscose Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. — Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: N. — $Ag_2C_4H_7O_5P$. Nadeln (aus Wasser).

Phosphonoessigsäure-isopropylidenhydrazid $C_5H_{11}O_4N_2P = (HO)_2OP \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln des aus Phosphonoessigsäure-triäthylester und siedendem Hydrazinhydrat entstehenden krystallinen Produktes mit siedendem Aceton (Nylén, *B.* 57, 1034). — Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). F: 185—186° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Ist mit Alkalilauge in Gegenwart von Methylrot als einbasische Säure titrierbar. — Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Silbernitrat einen farblosen, bald schwarz werdenden Niederschlag.

Phosphonoessigsäure-P-monoäthylester $C_4H_9O_5P = (C_2H_5 \cdot O)(HO)OP \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Triäthylesters mit verd. Salzsäure oder Natronlauge oder beim Kochen des Phosphonoessigsäure-C-methylester-P-diäthylesters mit verd. Natronlauge (Nylén, *B.* 57, 1031). — Sirupöse Flüssigkeit. — $Na_2C_4H_7O_5P$. Blättchen (aus Wasser oder aus Wasser durch Alkohol). Ist in kaltem Wasser etwas leichter löslich als in warmem. — $Ag_2C_4H_7O_5P$. Nadeln (aus Wasser).

Phosphonoessigsäure-C-methylester-P-diäthylester $C_7H_{15}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-diäthylphosphit und Chloressigsäuremethylester in Äther (Nylén, *B.* 57, 1031). — Flüssigkeit. Kp_9: 131,5—132° (korr.). Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Phosphonoessigsäure-P-monoäthylester.

Phosphonoessigsäure-triäthylester $C_8H_{17}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 573). *B.* Aus Natrium-diäthylphosphit und Chloressigsäureäthylester in Äther (Nylén, *B.* 57, 1030) oder Ligroin oder am besten in absol. Alkohol (Arbusow, Kamaj, Ж. 61, 620; *C.* 1930 I, 362). — Flüssigkeit. Kp_{9-10}: 140—141° (korr.) (N.), 141—142° (A., K.); Kp_{14-15}: 147—149°; Kp_{20}: 152—153° (A., K.). — Reagiert mit Natrium in Äther unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung einer in Äther löslichen Natriumverbindung, die beim Erwärmen mit Methyljodid in Äther α-Phosphono-propionsäure-triäthylester und Natriumjodid liefert; in geringerer Menge entstehen dabei Äthyljodid und das Natriumsalz eines nicht näher beschriebenen Diäthylesters der α-Phosphono-propionsäure (flüssig, zersetzt sich bei der Destillation); bei Verwendung der analog erhaltenen Kaliumverbindung bleibt die Nebenreaktion aus (Arbusow, Rasumow, Ж. 61, 624, 626; *C.* 1930 I, 362; vgl. A., Dunin, *B.* 60, 294; Ж. 59, 243). Über die analoge Reaktion mit Benzylchlorid vgl. A., R. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Natronlauge Phosphonoessigsäure-P-monoäthylester; vollständige Verseifung erfolgt erst im Rohr bei 140—160° (N., vgl. A., D., *B.* 60, 293; Ж. 59, 242). Bei 10-tägigem Stehenlassen mit konz. Ammoniak bei Zimmertemperatur entsteht Phosphonoessigsäure-P-diäthylester-C-amid (N.).

Phosphonoessigsäure-P-diäthylester-C-amid $C_6H_{14}O_4NP = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 10-tägiger Einw. von konz. Ammoniak auf Phosphonoessigsäure-triäthylester bei Zimmertemperatur (Nylén, *B.* 57, 1031). — Nadeln (aus Benzol). F: 78—80° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in heißem Äther und Benzol.

Phosphonoessigsäure-trichlorid $C_2H_2O_2Cl_3P = Cl_2OP \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Phosphonoessigsäure beim Erwärmen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid (Nylén, *B.* 57, 1033). — Flüssigkeit. Kp_8: 102—103°. Wird beim Aufbewahren schnell braun. Besitzt einen schwachen, an Phosphorpentachlorid erinnernden Geruch. Schwerer als Wasser. — Bei der Einw. von Anilin in Äther entsteht Phosphonoessigsäure-trianilid; reagiert analog mit p-Toluidin.

2. Phosphonsäuren der Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthan-carbonsäure-(1)-phosphonsäure-(1), α-Phosphono-propionsäure $C_3H_7O_5P = (HO)_2OP \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Triäthylester durch 5—6-stdg. Behandlung mit Salzsäure im Rohr bei 150° (Arbusow, Rasumow, Ж. 61, 626; *C.* 1930 I, 362). — Sehr hygroskopische Krystalle. Schmilzt zwischen 119° und 132° (A., R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol (Nylén, *B.* 57, 1037). — $Ag_3C_3H_4O_5P$. Krystalle (N.). — $Pb_3(C_3H_4O_5P)_2 + 1{,}5\,H_2O$ (bei 150°). Niederschlag (N.).

α-Phosphono-propionsäure-triäthylester $C_9H_{19}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 573). *B.* Beim Erwärmen der Natrium- oder besser der Kaliumverbindung des Phosphonoessigsäure-triäthylesters mit Methyljodid in Äther (Arbusow, Rasumow, Ж. 61, 624, 626; *C.* 1930 I, 362). — Flüssigkeit. Kp_5: 126,5—127° (A., R.); Kp_{12}: 143—144° (A., Dunin, *B.* 60, 294; Ж. 59, 243). — Wird erst durch 5—6-stdg. Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150—160° vollständig verseift (A., R.). Verhalten beim Erhitzen mit Wasser: Nylén, *B.* 57, 1037.

Äthan-carbonsäure-(1)-phosphonsäure-(2), β-Phosphono-propionsäure $C_3H_7O_5P = (HO)_2OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt den Triäthylester 2 Stdn. lang mit verd. Säuren auf 140—150° (Nylén, *B.* 59, 1124) oder mit verd. Salzsäure 5 Stdn. lang auf 100°

bis 120° (ARBUSOW, DUNIN, *B.* **60**, 294; Ж. **59**, 243). — Blättchen (aus Wasser); F: 167° bis 168° (A., D.). Prismen; F: 178—180° (korr.) (N.). Leicht löslich in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln und Aceton, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Äther und Chloroform; die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 0° 39,7 und bei 20° 48,8 Gew.-% der Säure (N.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1: $1,0 \times 10^{-2}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet) (N.) Ist mit Natronlauge in Gegenwart von Thymolphthalein als 3-basische Säure titrierbar (N.). — $Na_2C_3H_5O_5P$. Wasserhaltige, rhombische Tafeln. Wird bei 145° wasserfrei (N.). — $Ag_3C_3H_4O_5P$. Krystalle (N.). — $Ca_3(C_3H_4O_5P)_2 + H_2O$ (bei 160°). Krystalle. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (N.). — $Ba_3(C_3H_4O_5P)_2 + 6H_2O$ (lufttrocken). Nadeln (N.). In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (A., D.). — $Zn_3(C_3H_4O_5P)_2 + 3H_2O$. Krystalle (N.). — $Pb_3(C_3H_4O_5P)_2$ (bei 160°). Amorph (N.). — $Mn_3(C_3H_4O_5P)_2 + 7H_2O$ (N.).

β-Phosphono-propionsäure-C-äthylester $C_5H_{11}O_5P = (HO)_2OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit absolut-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (NYLÉN, *B.* **59**, 1124). — Tafeln (aus trocknem Benzol). F: 64,5—66° (korr.). Schwer löslich in heißem Benzol. Reagiert bei der Titration mit Phenolphthalein als Indikator als zweibasische Säure. — Wird schon durch Luftfeuchtigkeit schnell verseift. — Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: N. — $Ag_2C_5H_9O_5P$ (lufttrocken). Niederschlag.

β-Phosphono-propionsäure-P-monoäthylester $C_5H_{11}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)(HO)OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Triäthylester durch Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien (NYLÉN, *B.* **59**, 1123). — $Ag_2C_5H_9O_5P$. Krystalle (aus Wasser).

β-Phosphono-propionsäure-triäthylester $C_9H_{19}O_5P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 573). *B.* Aus Natrium-diäthylphosphit und β-Jod-propionsäure-äthylester in Äther, zum Schluß auf dem Wasserbad (NYLÉN, *B.* **59**, 1122). — Flüssigkeit. Kp_8: 140° bis 142°; Kp_{10}: 149,5—150° (korr.) (N.); Kp_{10}: 167—168°; Kp_{12}: 171—172° (ARBUSOW, DUNIN, Ж. **59**, 243). $D_4^{16,7}$: 1,1021 (N.). — Liefert beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien β-Phosphono-propionsäure-P-monoäthylester (N.); vollständige Verseifung erfolgt erst beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 100—150° (A., D.; N.).

β-Phosphono-propionsäure-P-diäthylester-C-amid $C_7H_{16}O_4NP = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei längerer Einw. von absolut-alkoholischem Ammoniak auf β-Phosphono-propionsäure-triäthylester bei Zimmertemperatur (NYLÉN, *B.* **59**, 1123). — Nadeln (aus Benzol). F: 61—62,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Benzol, schwerer in warmem Äther.

3. Phosphonsäuren der Buttersäure $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Propan-carbonsäure-(1)-phosphonsäure-(3), γ-Phosphono-buttersäure $C_4H_9O_5P = (HO)_2OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht γ-Phosphono-butyronitril-diäthylester 10 Stdn. mit 20%iger Salzsäure und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Wasser im Autoklaven auf 140—150° (NYLÉN, *B.* **59**, 1127). — Rhomben oder Prismen (aus Wasser). F: 127° bis 128,5° (korr.). Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 0° 41,3, bei 20° 53,3 Gew.-% der Säure. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1: $0,54 \times 10^{-2}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet). — Beim Erwärmen mit absolut-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht γ-Phosphonobuttersäure-C-äthylester. — $Cu_3(C_4H_6O_5P)_2 + 4H_2O$ (lufttrocken). Krystalle. — $Ag_3C_4H_6O_5P$. Krystalle. — Calciumsalz. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — $Ba_3(C_4H_6O_5P)_2 + 6H_2O$ (lufttrocken). Krystalle. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — $ZnC_4H_7O_5P + H_2O$ (lufttrocken). Krystalle. — $Pb_3(C_4H_6O_5P)_2$ (bei 160°). Krystalle. — $MnC_4H_7O_5P + H_2O$ (lufttrocken). Krystalle.

γ-Phosphono-buttersäure-C-äthylester $C_6H_{13}O_5P = (HO)_2OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der freien Säure mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (NYLÉN, *B.* **59**, 1127). — Krystalle (aus Benzol). F: 76—77°. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser: N. Bei der Titration mit Thymolphthalein als Indikator werden 2 Äquivalente Natronlauge verbraucht. Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: N. — $Ag_2C_6H_{11}O_5P$. Niederschlag.

γ-Phosphono-butyronitril-diäthylester, γ-Cyan-propylphosphonsäure-diäthylester $C_8H_{16}O_3NP = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von γ-Chlorbutyronitril mit Natrium-diäthylphosphit in Äther (NYLÉN, *B.* **59**, 1126). — Nitrilartig riechende Flüssigkeit. Kp_8: 163—164°. D_4^{17}: 1,0885. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser auf 140—150° γ-Phosphono-buttersäure. [HACKENTHAL]

XVII. C-Arsen-Verbindungen.

Literatur: G. T. MORGAN, Organic derivatives of arsenic and antimony [London 1918], S. 1—63. — G. W. RAIZISS, J. L. GAVRON, Organic arsenical compounds [New York 1923], S. 36—102. — J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part II: A. E. GODDARD, Derivatives of arsenic [London 1930], S. 3—61, 507, 508. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 450—496. — CH. COURTOT in V. GRIGNARD, Traité de chimie organique, Bd. XIV [Paris 1939], S. 399—504.

1. Arsine.

A. Monoarsine.

1. Monoarsine $C_nH_{2n+3}As$.

1. **Arsinomethan, Methylarsin** $CH_5As = CH_3\cdot AsH_2$ (H 599; E I 574). Liefert mit Methyldichlorarsin und unterphosphoriger Säure cyclisches Pentamethylpentarsin (S. 1003) (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D. R. P. 475937; *Frdl.* **16**, 2587). — Besitzt keine Reizwirkung (FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530; *C.* **1921** III, 565).

Dimethylarsin $C_2H_7As = (CH_3)_2AsH$ (H 599; E I 574). *B.* In geringer Menge beim Leiten von Methanol-Dampf über Aluminiumarsenid bei 310—360° (NATTA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 369; *C.* **1927** I, 415; **1928** I, 2245).

Trimethylarsin $C_3H_9As = (CH_3)_3As$ (H 600). *B.* Neben anderen Produkten beim Leiten von Methanol-Dampf über Aluminiumarsenid bei 310—360° (NATTA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 369; *C.* **1927** I, 415; **1928** I, 2245). Beim Eintragen von Arsen(III)-oxyd in eine Lösung von Methylmagnesiumjodid in Diisoamyläther in Stickstoff-Atmosphäre (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 797, 798). Entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation von Kaliumacetat mit Arsen(III)-oxyd und bildet deshalb einen Bestandteil der Cadetschen Flüssigkeit (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **184**, 1559; **185**, 779; *Bl.* [4] **41**, 1319). Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Sauerstoff durch mit Wasser überschichtetes Kakodyloxyd (V., G., *C. r.* **185**, 70; *Bl.* [4] **41**, 1487). — *Darstellung* durch Einw. von Arsentrichlorid oder Arsentribromid auf Methylmagnesiumjodid in Äther: RENSHAW, HOLM, *Am. Soc.* **42**, 1469; durch Einw. von Arsentrichlorid auf Zinkdimethyl in Xylol: R., H., *Am. Soc.* **42**, 1470.

Kp_{736}: 51,9—52° (RENSHAW, HOLM, *Am. Soc.* **42**, 1470); Kp: 50—52° (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **185**, 779), 48—51° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 798). D^{15}: 1,144 (V., G., *C. r.* **185**, 779); D^{22}: 1,124 (R., H.). — Reagiert in unverdünntem Zustand mit Chlor unter Feuererscheinung; beim Chlorieren in Benzol-Lösung erhält man Trimethylarsindichlorid (S. 989) (V., G., *Bl.* [4] **41**, 1322). Verbindet sich mit Selen in Äther zu Trimethylarsinselenid (S. 989) (R., H.). — $C_3H_9As + HgCl_2$. F: 256° (Zers.) (GR.-TR., Z.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $C_3H_9As + AsCl_3$. Nadeln. Sublimiert in Kohlendioxyd-Atmosphäre gegen 100° ohne zu schmelzen; ist bei gewöhnlicher Temperatur erheblich flüchtig (V., G., *C. r.* **184**, 1560; *Bl.* [4] **41**, 1319, 1320). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol; die Lösungen geben beim Erwärmen Trimethylarsin ab. Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung, Auftreten von Knoblauchgeruch und Bildung eines braunen Niederschlags. Beim Erhitzen auf 200° in Kohlendioxyd-Atmosphäre entstehen Tetramethylarsoniumchlorid, Arsen(III)-oxyd und Arsen(III)-chlorid.

Trimethylarsinoxyd $C_3H_9OAs = (CH_3)_3AsO$ s. S. 989.

Tetramethylarsoniumhydroxyd $C_4H_{13}OAs = (CH_3)_4As\cdot OH$ (H 600). *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen der Verbindung $(CH_3)_3As + AsCl_3$ (s. o.) auf 200° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **184**, 1560; *Bl.* [4] **41**, 1319). Das Jodid bildet sich neben einem gelben Öl bei der Einw. von 2 Mol Methyljodid auf Kakodyl in Kohlendioxyd-Atmosphäre unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1450). Das Trijodid entsteht bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Kakodylchlorid, Kakodylbromid oder Kakodyljodid bei 100° im Rohr (ST., SCHWEN, *B.* **54**, 1453, 1454, 1456) sowie (neben geringeren Mengen des Jodids) bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Kakodyl, anfangs in der Kälte (ST., SCHWEN, *B.* **54**, 1450). Das Jodid und das Trijodid entstehen neben Methyldijodarsin bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid auf cyclisches Pentamethylpentarsin (S. 1003) im mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr

bei 100° (ST., SCHMIDT, SMIE, *B.* **59**, 1468). — Physiologische Wirkung des Jodids bei Katzen: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 320; *C.* **1925** II, 1466.

Chlorid. Gibt mit Arsen(III)-chlorid eine krystallisierte Additionsverbindung, die durch Benzol zerlegt wird (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1322). — Jodid $C_4H_{12}As \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 310°; F: 328° (Zers.) (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1451). Gibt in Wasser mit Eisenchlorid einen rotbraunen, mit Quecksilber(II)-chlorid einen farblosen, mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag. — Trijodid $C_4H_{12}As \cdot I + I_2$. Violette Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 127°; F: 133° (ST., SCH.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Kalilauge das Jodid, beim Behandeln mit heißer alkoholischer Kalilauge die Verbindung des Jodids mit Jodoform (ST., SCH., *B.* **54**, 1451, 2971). Einw. auf Kakodylbromid bei 100°: ST., SCH., *B.* **54**, 1462. — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_4H_{12}As \cdot I + CHI_3$. Gelbe Blättchen. F: 165° (unter Braunfärbung) (ST., SCH., *B.* **54**, 2971, 2972). Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Petroläther, leicht löslich in Aceton und in heißem Alkohol. — $[(CH_3)_4As]_2CeCl_6$ (?). Goldgelb. Einige Tage haltbar (KARANTASSIS, *A. ch.* [10] **8**, 88). — $[(CH_3)_4As]SnI_3$. Gelbe Nadeln (K., *Bl.* [4] **39**, 44; *A. ch.* [10] **8**, 91). — $[(CH_3)_4As]_2SnI_6$ (AUGER, K., *C. r.* **180**, 1846; K., *A. ch.* [10] **8**, 80).

Trimethyl-jodmethyl-arsoniumhydroxyd $C_4H_{12}OIAs = (CH_3)_3As(OH) \cdot CH_2I$. — Jodid $C_4H_{11}I_2As$. *B.* Aus Methylenjodid und Trimethylarsin (HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 317). F: 165°. Physiologische Wirkung bei Katzen: H., R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 336; *C.* **1925** II, 1466.

Trimethyl-formyl-arsoniumhydroxyd, Formyldimethylarsin-hydroxymethylat $C_4H_{11}O_2As = (CH_3)_3As(OH) \cdot CHO$. — Jodid $C_4H_{10}OAs \cdot I$. *B.* Durch Kondensation von Trimethylarsindijodid mit Formaldehyd (HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 318). F: 154° (unkorr.). Physiologische Wirkung bei Katzen: H., R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 336; *C.* **1925** II, 1466.

Dimethylarsencyanid $C_3H_6NAs = (CH_3)_2As \cdot CN$ s. S. 988.

Methyldicyanarsin, Methylarsendicyanid $C_3H_3N_2As = CH_3 \cdot As(CN)_2$. *B.* Bei 20—25-stdg. Erwärmen von Kakodylcyanid und Bromcyan auf 55—60° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, MATEYAK, ZABLOTSKI, *Bl.* [4] **41**, 1331). — Prismen (durch Sublimieren unter 3 mm Druck). F: 115,5—116,5°; zersetzt sich von 118° an. Riecht sehr unangenehm nach Kakodylcyanid und Blausäure. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Feuchtigkeit unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Methylarsenoxyd zersetzt; beim Kochen mit Wasser verläuft diese Reaktion quantitativ.

Dimethylchlorarsin, Dimethylarsenchlorid $C_2H_6ClAs = (CH_3)_2As \cdot Cl$ s. S. 987.

Methyldichlorarsin, Methylarsendichlorid $CH_3Cl_2As = CH_3 \cdot AsCl_2$ (H 601; E I 574). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes 9-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin (Syst. Nr. 4720) erst bei 100—110°, dann bei 140—150° (SEIDE, GORSKI, *B.* **62**, 2190; Ж. **61**, 1569). — *Darstellung* durch Behandlung von Kakodylsäure mit Chlorwasserstoff: ZAPPI, DEULOFEU, *Bl.* [4] **43**, 1231. — Kp: 130—132° (Z., D.), 132—133° (S., G.); Kp_{760}: 133°; Kp_{25}: 37° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 330; *C.* **1926** II, 2544). Dampfdruck zwischen +35° (19,33 mm) und —17° (0,53 mm): BAXTER, BEZZENBERGER, WILSON, *Am. Soc.* **42**, 1390. Flüchtigkeit: HERBST; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 3. Aufl. [Leipzig 1938], S. 48. $D_4^{14,5}$: 1,8471 (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1574); D^{20}: 1,838 (A. A. FRIES, C. J. WEST, Chemical warfare [New York 1921], S. 182). $n_\alpha^{14,5}$: 1,5624; $n_D^{14,5}$: 1,5677; $n_\beta^{14,5}$: 1,5814; $n_\gamma^{14,5}$: 1,5933 (GR.-TR., S.). Leicht löslich in Alkohol (NAMETKIN, NEKRASSOW, *Fr.* **77**, 285; Ж. **61**, 1045); etwas löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (FRIES, WEST).

Wird durch Wasser entgegen der Angabe von BAEYER (*A.* **107** [1858], 272) leicht zersetzt (ADAMS in G. W. RAIZISS, J. L. GAVRON, Organic arsenical compounds [New York 1923], S. 41; HERBST, *Koll. Beih.* **23** [1926/27], 331; vgl. a. NAMETKIN, NEKRASSOW, *Fr.* **77**, 285; Ж. **61**, 1045). Die wäßr. Lösung reduziert Brom, Permanganat und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung (NA., NE.). Liefert bei Behandlung mit Ammoniak in Benzol unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit polymeres Methylarsenimid (S. 994) (IPATJEW, RASUWAJEW, STROMSKI, *B.* **62**, 602; Ж. **61**, 8). Gibt mit Methylarsin und unterphosphoriger Säure cyclisches Pentamethylpentarsin (S. 1003) (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 475937; *Frdl.* **16**, 2587). — Physiologische Wirkung: HANZLIK, TARR, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226; *C.* **1920** I, 510; FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 567; *C.* **1921** III, 565; KOONTZ, *Arch. internal Med.* **36** [1925], 217; *Ber. Physiol.* **34**, 271; L. GOODMAN, A. GILMAN, The pharmacological basis of therapeutics [New York 1940], S. 714. Verwendung als Kampfstoff: A. A. FRIES, C. J. WEST, Chemical warfare [New York 1921], S. 182; R. HANSLIAN, Der chemische Krieg, 3. Aufl., Bd. I [Berlin 1937], S. 331; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 3. Aufl. [Leipzig 1938], S. 348; M. SARTORI, Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Aufl. [Braunschweig 1940], S. 284; W. RICHTER, Kampfstoffwirkung und Heilung [Leipzig 1941], S. 34, 190.

Verdünnte wäßrige Lösungen geben mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser infolge Bildung von Methylarsensulfid Niederschläge bzw. Trübungen; die Reaktion tritt bei Anwendung von 2—3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf 1 cm^3 der wäßr. Lösung bei 50 mg/l sofort, bei 20 mg/l nach $^1/_2$—1 Min. auf (NAMETKIN, NEKRASSOW, *Fr.* **77**, 288; Ж. **61**, 1047). — Verbindung mit Trimethylarsin $CH_3\cdot AsCl_2 + C_3H_9As$. Blättchen (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1321).

Dimethylbromarsin, Dimethylarsenbromid $C_2H_6BrAs = (CH_3)_2As\cdot Br$ s. S. 988.

Methyldibromarsin, Methylarsendibromid $CH_3Br_2As = CH_3\cdot AsBr_2$. Physiologische Wirkung: HANZLÍK, TARR, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226; *C.* **1920** I, 510; FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530; *C.* **1921** III, 565.

Dimethyljodarsin, Dimethylarsenjodid $C_2H_6IAs = (CH_3)_2As\cdot I$ s. S. 988.

Methyldijodarsin, Methylarsendijodid $CH_3I_2As = CH_3\cdot AsI_2$ (H 601). *B.* und *Darst.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von cyclischem Pentamethylpentarsin (S. 1003) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (STEINKOPF, SCHMIDT, SMIE, *B.* **59**, 1468). Man löst 320 g Arsen(III)-oxyd, 206 cm^3 Methyljodid und 388 g Natriumhydroxyd in wäßr. Alkohol, destilliert nach 20 Stdn. den Alkohol ab, säuert mit Salzsäure an und reduziert mit Schwefeldioxyd; Ausbeute 835 g (BURROWS, TURNER, *Soc.* **119**, 428). — F: 30° (B., T., *Soc.* **117**, 1375), 28—30° (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1488), 26° (ST., SCH., SMIE.). Kp_{16}: 128° (B., T., *Soc.* **117**, 1375). — Liefert mit Methyljodid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge Dimethyljodarsin (B., T., *Soc.* **119**, 428). Gibt Additionsverbindungen mit äquimolekularen Mengen von Dimethylphenylarsin und ähnlichen Verbindungen (B., T., *Soc.* **117**, 1378, 1380, 1381, 1382). Liefert bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Methyldiphenylarsin; reagiert analog mit o-Tolylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (B., T., *Soc.* **117**, 1381, 1383).

2. Arsinoäthan, Äthylarsin $C_2H_7As = C_2H_5\cdot AsH_2$ (H 601). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Äthylalkohol-Dampf über Magnesiumarsenid Mg_3As_2 bei 280—295° (NATTA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 370; *C.* **1927** I, 415; **1928** I, 2245).

Trimethyläthylarsoniumhydroxyd $C_5H_{15}OAs = C_2H_5\cdot As(CH_3)_3\cdot OH$ (H 602). — Jodid $C_5H_{14}As\cdot I$. *B.* Aus Trimethylarsin und Äthyljodid in Äther (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 798). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylarsin $C_4H_{11}As = (C_2H_5)_2AsH$ (H 602; E I 574). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Äthylalkohol-Dampf über Magnesiumarsenid Mg_3As_2 bei 280—295° (NATTA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 370; *C.* **1927** I, 415; **1928** I, 2245). Durch Reduktion von Diäthyljodarsin mit verkupfertem Zink und konz. Salzsäure in absol. Alkohol im Wasserstoffstrom (WIGREN, *A.* **437**, 290). Entsteht entgegen der Annahme von BIGINELLI (*R. A. L.* [5] **9** II [1900], 210) nicht bei der Einw. von Schimmelpilzen auf Arsenverbindungen (W., *A.* **437**, 289). — Nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 105° (W.). — Oxydiert sich an der Luft augenblicklich, entzündet sich aber nicht von selbst (W.). — Beim Leiten eines mit Diäthylarsin beladenen Kohlendioxydstroms über salzsaure Sublimat-Lösung entsteht die Verbindung $(C_2H_5)_2AsCl + 2HgCl$ (S. 990); beim Einbringen von flüssigem Diäthylarsin in salzsaure Sublimat-Lösung bildet sich metallisches Quecksilber (W., *A.* **437**, 288, 292).

Triäthylarsin $C_6H_{15}As = (C_2H_5)_3As$ (H 602; E I 574). *B.* In sehr geringer Menge beim Leiten von Alkohol-Dampf über Magnesiumarsenid Mg_3As_2 bei 280—295° (NATTA, *Giorn. Chim. ind. appl.* **8**, 370; *C.* **1927** I, 415; **1928** I, 2245). Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Arsen(III)-chlorid unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **54**, 844) oder auf Arsen(III)-oxyd (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 799). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. wäßr. Natriumdicarbonat- oder Soda-Lösung auf Diäthylarsenchlorid (GR.-TR., BUCZWINZKI, KWAPISZEWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 424, 425; *C.* **1929** I, 502). — Kp: 140° (ST., M.), 139,5—140° (GR.-TR., Z.; GR.-TR., SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1572). $D_4^{15,3}$: 1,0791; $n_\alpha^{15,3}$: 1,4741; $n_D^{15,3}$: 1,4777; $n_\beta^{15,3}$: 1,4871 (GR.-TR., Z.; GR.-TR., S.). — Beim Einleiten von Chlor und Kohlendioxyd in eine eisgekühlte Lösung von Triäthylarsin in Tetrachlorkohlenstoff, Eindampfen und Destillieren des erhaltenen krystallinischen Reaktionsprodukts erhält man Diäthylchlorarsin (GR.-TR., Z.). Liefert mit über Natrium destilliertem Bromcyan in Petroläther bei sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit Triäthylarsin-bromcyanid (S. 990); bei Anwendung von über Calciumchlorid destilliertem Bromcyan entsteht Triäthylarsinoxybromid (S. 990) (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **54**, 845). Triäthylarsin bewirkt Polymerisation von Methylisocyanat zu Trimethylisocyanursäure (SLOTTA, TSCHESCHE, *B.* **60**, 297). — $C_6H_{15}As + HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 163—164° (GR.-TR., B., K., *Roczniki Chem.* **8**, 426).

Triäthylarsinoxyd $C_6H_{15}OAs = (C_2H_5)_3AsO$ s. S. 990.

Tetraäthylarsoniumhydroxyd $C_8H_{21}OAs = (C_2H_5)_4As \cdot OH$ (H 603). Die bei der Elektrolyse des Jodids in flüssigem Ammoniak an der Kathode entstehende Lösung gibt mit 2.6-Dimethyl-pyron eine gelbe Färbung (SCHLUBACH, MIEDEL, *B.* **56**, 1895).

Diäthylchlorarsin, Diäthylarsenchlorid $C_4H_{10}ClAs = (C_2H_5)_2As \cdot Cl$ s. S. 989.

Äthyldichlorarsin, Äthylarsendichlorid $C_2H_5Cl_2As = C_2H_5 \cdot AsCl_2$ (H 603; E I 574). *B.* Zur Bildung aus Quecksilberdiäthyl und Arsentrichlorid (LA COSTE, *A.* **208**, 33) vgl. STEINKOPF, MIEG, *B.* **53**, 1014. Beim Leiten von Chlorwasserstoff durch ein Gemisch aus 4 Tln. Äthylarsenoxyd und 1 Tl. konz. Salzsäure in der Kälte (MCKENZIE, WOOD, *Soc.* **117**, 408). Durch Reduktion von Äthylarsonsäure mit Schwefeldioxyd in stark salzsaurer Lösung (VALEUR, DELABY, *Bl.* [4] **27**, 369). — Kp_{760}: 153° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 332; *C.* **1926** II, 2544); Kp: 152,5—153° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1574); Kp_{11}: 43,5° (V., D.). Flüchtigkeit: H. $D_4^{14,5}$: 1,7420; $n_\alpha^{14,5}$: 1,5537; $n_D^{14,5}$: 1,5588; $n_\beta^{14,5}$: 1,5713; $n_\gamma^{14,5}$: 1,5820 (GR.-TR., S.).

Wird durch Wasser hydrolysiert (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 332; NAMETKIN, NEKRASSOW, *Fr.* **77**, 285; Ж. **61**, 1045). Reduziert Bromwasser, Permanganatlösung und ammoniakalische Silberlösung (NA., NE.). Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonat und wenig Wasser in Benzol Äthylarsenoxyd (STEINKOPF, MIEG, *B.* **53**, 1014). Gibt mit Propylmagnesiumbromid in Äther Äthyldipropylarsin; reagiert analog mit Isobutylmagnesiumbromid (ST., DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2603, 2605). Bei der Umsetzung mit $^1/_2$ Mol der Magnesiumverbindung aus 1.5-Dibrompentan entstehen geringe Mengen 1-Äthyl-arsenacyclopentan $H_2C<\substack{CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2}>As \cdot C_2H_5$ (Syst. Nr. 4720) (ST., D., J., *B.* **55**, 2611). — Reizwirkung auf Haut, Augen und Atemwege: HANZLIK, TARR, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226; *C.* **1920** I, 510; FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530, 541, 567, 569; *C.* **1921** III, 565; L. GOODMAN, A. GILMAN, The pharmacological basis of therapeutics [New York 1940], S. 714. Wirkung auf Atmung und Blutdruck bei intravenöser Injektion: FEGLER, *C. r. Soc. Biol.* **100**, 218; *C.* **1929** I, 3114. Giftwirkung auf Insekten und Trypanosomen: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 571. — Verwendung als Gaskampfstoff: R. HANSLIAN, Der chemische Krieg, 3. Aufl., Bd. I [Berlin 1937], S. 60; O. MUNTSCH, Leitfaden der Pathologie und Therapie der Kampfstofferkrankungen, 4. Aufl. [Leipzig 1936], S. 61; H. BÜSCHER, Giftgas und wir [Leipzig 1937], S. 155; M. SARTORI, Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Aufl. [Braunschweig 1940], S. 290; vgl. a. A. A. FRIES, C. J. WEST, Chemical warfare [New York 1921], S. 182; VAN NIEUWENBURG, *Chem. Weekb.* **19**, 330; *C.* **1922** IV, 984. — 1 cm^3 einer Lösung von 50 mg/l gibt mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser augenblicklich eine Trübung; bei 20 mg/l tritt nach 1 Min. deutliche Opalescenz auf (NAMETKIN, NEKRASSOW, *Fr.* **77**, 286; Ж. **61**, 1047).

Äthyldibromarsin, Äthylarsendibromid $C_2H_5Br_2As = C_2H_5 \cdot AsBr_2$ (H 603). Besitzt schwächere Reizwirkung als Äthyldichlorarsin (FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530; *C.* **1921** III, 565).

Methyläthyljodarsin, Methyläthylarsenjodid $C_3H_8IAs = (CH_3)(C_2H_5)As \cdot I$ s. S. 989.

Diäthyljodarsin, Diäthylarsenjodid $C_4H_{10}IAs = (C_2H_5)_2As \cdot I$ s. S. 990.

Äthyldijodarsin, Äthylarsendijodid $C_2H_5I_2As = C_2H_5 \cdot AsI_2$ (H 603). *B.* Durch mehrtägige Einw. von Äthyljodid auf Natriumarsenit in wäßrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, Abdampfen des Alkohols, Zufügen von konz. Salzsäure und nachfolgende Reduktion mit Schwefeldioxyd (MCKENZIE, WOOD, *Soc.* **117**, 408). Aus Äthyldichlorarsin und Natriumjodid in Aceton (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1463). — Rötlichgelbes Öl. Erstarrt beim Abkühlen in festem Kohlendioxyd zu blaßgelben, bei —9° schmelzenden Krystallen (BURROWS, TURNER, *Soc.* **117**, 1376). Kp_{11}: 126° (B., T.), 122,7° (ST., SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Calciumchlorid in Benzol Äthylarsenoxyd (McK., W.). Liefert eine Additionsverbindung mit 1 Mol Dimethylphenylarsin (B., T., *Soc.* **117**, 1379). Gibt mit Pyridin und Chinolin krystalline Niederschläge, die sich in den überschüssigen Basen lösen und bei Zusatz von Äther wieder ausfallen (ST., SCH).

[β-Chlor-äthyl]-dichlorarsin, [β-Chlor-äthyl]-arsendichlorid $C_2H_4Cl_3As = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot AsCl_2$. *B.* Durch Einw. von Äthylen auf Arsentrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 0° (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2991; GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2433; W. W. NEKRASSOW, A. S. NEKRASSOW, *B.* **61**, 1818, 1819; Ж. **61**, 74, 75; vgl. a. WIELAND, *A.* **431**, 36); wird bei dieser Reaktion nicht rein erhalten (N., N., *B.* **61**, 1820). Aus [β-Oxy-äthyl]-dichlorarsin durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad, durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol (in geringerer Ausbeute) oder durch Umsetzung mit Phosgen und nachfolgende Vakuumdestillation oder Behandlung mit Wasser (SCHERLIN, EPSTEIN, *B.* **61**, 1824, 1825; Ж. **60**, 1491). Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf [β-Oxy-äthyl]-arsenoxyd in Chloroform, zuletzt auf dem Wasserbad (N., N., *B.* **61**, 1820; Ж. **61**, 77). Durch Reduktion von [β-Oxy-äthyl]-arsonsäure mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von wenig Kaliumjodid in konz. Salzsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit

Thionylchlorid in Petroläther (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2433). — Leicht bewegliche, schwach stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 93—94°; Kp_{12}: 89—90° (NEKRASSOW, NEKRASSOW, *B.* **61**, 1819; Ж. **61**, 75); $Kp_{12,5}$: 90,8°; Kp_{10}: 87°; Kp_{8}: 80,6° (SCHERLIN, EPSTEIN, *B.* **61**, 1824; Ж. **60**, 1491). D^{20}_{20}: 1,8401 (SCH., E.); D^{15}: 1,573 (N., N.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (N., N.); schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol und Chloroform (SCH., E.). — Aus Äthylen und Arsentrichlorid erhaltene Präparate färben sich beim Aufbewahren in Substanz oder in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung erst rot, dann blau (RENSHAW, WARE; N., N.). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd [β-Chlor-äthyl]-arsonsäure (SCH., E.). Wird durch 10%ige Kalilauge unter Abspaltung von Äthylen zersetzt (N., N.; SCH., E.).

3. 1-Arsino-propan, Propylarsin $C_3H_9As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$.

Dimethyldipropylarsoniumhydroxyd $C_8H_{21}OAs = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2As(CH_3)_2 \cdot OH$. — Trijodid $C_8H_{20}As \cdot I + I_2$. *B.* Aus Bis-dipropylarsen (S. 1002) durch Behandlung mit Jod in Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid im Rohr auf 100° (STEINKOPF, DUDEK, *B.* **61**, 1910). Scheidet sich aus Alkohol bei Kühlung mit Äther-Kohlendioxyd-Gemisch in dunkelroten Krystallen aus, die bei Zimmertemperatur wieder schmelzen.

Äthyldipropylarsin $C_8H_{19}As = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2As \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyldichlorarsin und Propylmagnesiumbromid in Äther (STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2603). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 60—64°. — Sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Liefert mit über Natrium destilliertem Bromcyan in Petroläther unter Eiskühlung bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß Äthyldipropylarsin-bromcyanid, mit über Calciumchlorid destilliertem Bromcyan in Äther bei Feuchtigkeitszutritt Äthyldipropylarsin-oxybromid.

Methyläthyldipropylarsoniumhydroxyd $C_9H_{23}OAs = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2As(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_9H_{22}As \cdot I$. *B.* Aus Äthyldipropylarsin und Methyljodid (STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2605). F: 175°.

Tripropylarsin $C_9H_{21}As = (C_2H_5 \cdot CH_2)_3As$ (H 604). *B.* Durch Einw. von Propylmagnesiumbromid in Äther auf Arsen(III)-oxyd in Stickstoff-Atmosphäre (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 800). — Kp_{12}: 78,5—79°; D_4^{17}: 1,0311; n_α^{17}: 1,4730; n_D^{17}: 1,4760; n_β^{17}: 1,4848 (G.-T., Z.; G.-T., SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1572). — Oxydiert sich leicht an der Luft (G.-T., Z.).

Dipropylarsenjodid $C_6H_{14}IAs = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2As \cdot I$ s. S. 990.

Propyldijodarsin, Propylarsendijodid $C_3H_7I_2As = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot AsI_2$. *B.* Bei der Reduktion von propylarsonsaurem Magnesium mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Kaliumjodid in konz. Salzsäure (STEINKOPF, DUDEK, SCHMIDT, *B.* **61**, 1916). — Rotgelbes Öl von ziemlich schwachem Geruch, aber starker Reizwirkung. Kp_{11}: 136—137°. — Liefert beim Verrühren mit Propylbromid und starker Natronlauge auf dem Wasserbad und Einleiten von Schwefeldioxyd in die mit Salzsäure versetzte Lösung Dipropyljodarsin.

[γ-Chlor-propyl]-dichlorarsin, [γ-Chlor-propyl]-arsendichlorid $C_3H_6Cl_3As = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsCl_2$. *B.* Aus γ-Oxy-propylarsonsäure durch Reduktion mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von wenig Kaliumjodid in konz. Salzsäure unterhalb 40° und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Thionylchlorid in Petroläther (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2439). — Kp_{16}: 120—122°. — Gibt beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension γ-Chlor-propylarsonsäure.

4. Arsine $C_4H_{11}As$.

1. *1-Arsino-butan, Butylarsin* $C_4H_{11}As = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot AsH_2$.

Tributylarsin $C_{12}H_{27}As = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_3As$. *B.* Durch Einw. von äther. Butylmagnesiumbromid-Lösung auf Arsen(III)-oxyd (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 251; *C.* **1929** I, 3084). — Flüssigkeit. Kp_8: 102—104°. D_4^{21}: 0,9931. n_α^{21}: 1,4720; n_D^{21}: 1,4752; n_β^{21}: 1,4833; n_γ^{21}: 1,4901.

Butyldichlorarsin, Butylarsendichlorid $C_4H_9Cl_2As = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot AsCl_2$. *B.* Durch Reduktion von Butylarsonsäure mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von wenig Kaliumjodid in konz. Salzsäure (QUICK, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 812). Durch Einw. von überschüssigem Arsentrichlorid auf Dibutylquecksilber anfangs bei Zimmertemperatur, zuletzt bei 130—135° (TIFFENEAU, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 440; *C.* **1923** I, 508). — Flüssigkeit. Kp: 192—194° (QU., A.), 175—180° (TI.). D^{15}: 1,54 (TI.). — Reizwirkung auf die Haut von Menschen und Hunden: HANZLIK, TARR, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226; *C.* **1920** I, 510. Toxische Wirkung gegenüber Colpidium: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 298.

2. ***1-Arsino-2-methyl-propan, Isobutylarsin*** $C_4H_{11}As = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot AsH_2$.

Äthyldiisobutylarsin $C_{10}H_{23}As = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2As \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyldichlorarsin und Isobutylmagnesiumbromid in Äther (STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2605). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 96°. — Verhält sich gegen Bromcyan wie Äthyldipropylarsin (S. 982).

Diisobutylarsencyanid $C_9H_{18}NAs = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2As \cdot CN$ s. S. 991.

5. Arsine $C_5H_{13}As$.

1. ***1-Arsino-pentan, Pentylarsin, n-Amylarsin*** $C_5H_{13}As = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot AsH_2$.

Tri-n-amylarsin $C_{15}H_{33}As = (CH_3 \cdot [CH_2]_4)_3As$. *B.* Durch Einw. von äther. n-Amylmagnesiumchlorid-Lösung auf Arsen(III)-oxyd (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 251; *C.* **1929** I, 3084). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 146—149°. $D_4^{18,5}$: 0,9799. $n_\alpha^{18,5}$: 1,4736; $n_D^{18,5}$: 1,4767; $n_\beta^{18,5}$: 1,4844.

2. ***4-Arsino-2-methyl-butan, Isoamylarsin*** $C_5H_{13}As = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$.

Methyldiisoamylarsin $C_{11}H_{25}As = (C_5H_{11})_2As \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyldichlorarsin und Isoamyl-magnesiumchlorid in Äther in Stickstoff-Atmosphäre (STEINKOPF, DUDEK, SCHMIDT, *B.* **61**, 1913). — Kp_{11}: 95—99°. — Gibt beim Chlorieren in Petroläther und nachfolgenden Erhitzen auf 210° Methylisoamylchlorarsin und Diisoamylchlorarsin.

Diisoamylarsenchlorid $C_{10}H_{22}ClAs = (C_5H_{11})_2As \cdot Cl$ s. S. 991.

Isoamyldichlorarsin, Isoamylarsendichlorid $C_5H_{11}Cl_2As = C_5H_{11} \cdot AsCl_2$. *B.* Aus Isoamylarsonsäure (H 4, 615) und Phosphortrichlorid in siedendem Chloroform (STEINKOPF, MIEG, *B.* **53**, 1015). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 88,5—91,5° (unter geringer Zersetzung) (ST., M.). Unlöslich in Wasser; wird durch Wasser zersetzt (ST., M.). — Physiologische Wirkung: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530; *C.* **1921** III, 565.

6. 1-Arsino-hexan, n-Hexylarsin $C_6H_{15}As = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot AsH_2$.

Tri-n-hexyl-arsin $C_{18}H_{39}As = (CH_3 \cdot [CH_2]_5)_3As$. *B.* Durch Einw. von äther. n-Hexylmagnesiumchlorid-Lösung auf Arsen(III)-oxyd (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 252; *C.* **1929** I, 3084). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{6-7}: 165—169°. $D_4^{22,5}$: 0,9660. $n_\alpha^{22,5}$: 1,4726; $n_D^{22,5}$: 1,4751; $n_\beta^{22,5}$: 1,4825; $n_\gamma^{22,5}$: 1,4888.

7. 1-Arsino-heptan, n-Heptylarsin $C_7H_{17}As = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot AsH_2$.

Tri-n-heptyl-arsin $C_{21}H_{45}As = (CH_3 \cdot [CH_2]_6)_3As$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 252; *C.* **1929** I, 3084). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_8: 197—199°. D_4^{17}: 0,9568; n_α^{17}: 1,4746; n_D^{17}: 1,4775; n_β^{17}: 1,4856; n_γ^{17}: 1,4908.

8. 1-Arsino-octan, n-Octylarsin $C_8H_{19}As = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot AsH_2$.

Tri-n-octyl-arsin $C_{24}H_{51}As = (CH_3 \cdot [CH_2]_7)_3As$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 253; *C.* **1929** I, 3084). — Nach Octylalkohol riechende Flüssigkeit. Kp_{9-10}: 238—240°. D_4^{19}: 0,9357. n_α^{19}: 1,4721; n_D^{19}: 1,4750; n_β^{19}: 1,4821.

2. Monoarsine $C_nH_{2n+1}As$.

1. Arsinoäthylen, Vinylarsin $C_2H_5As = CH_2:CH \cdot AsH_2$.

Trimethyl-vinyl-arsoniumhydroxyd $C_5H_{13}OAs = CH_2:CH \cdot As(CH_3)_3 \cdot OH$. — **Bromid, „Arsenneurin"** $C_5H_{12}As \cdot Br$. *B.* Durch Einw. von Äthylen auf Trimethylarsendibromid (HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 318). F: 142° (unkorr.). Physiologische Wirkung bei Katzen: H., R., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 320; *C.* **1925** II, 1466.

Methyl-bis-[β-chlor-vinyl]-arsin $C_5H_7Cl_2As = (CHCl:CH)_2As \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin in Äther (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2553). — Dünnes farbloses Öl von starkem, unangenehmem Geruch. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und absol. Alkohol.

Dimethyl - bis - [β - chlor - vinyl] - arsoniumhydroxyd $C_6H_{11}OCl_2As$ = $(CHCl:CH)_2As(CH_3)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_6H_{10}Cl_2IAs$. *B.* Aus Methyl-bis-[β-chlor-vinyl]-arsin und Methyljodid im Rohr bei 100° (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2554). Krystalle (aus 70%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 243°. Löslich in Wasser und verd. Alkohol, sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

Äthyl-bis-[β-chlor-vinyl]-arsin $C_6H_9Cl_2As$ = $(CHCl:CH)_2As \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin in Äther (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2553). — Öl. Ähnelt im Aussehen und Geruch dem Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin.

Methyl - äthyl - bis - [β - chlor - vinyl] - arsoniumhydroxyd $C_7H_{13}OCl_2As$ = $(CHCl:CH)_2As(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_7H_{12}Cl_2IAs$. *B.* Aus Äthyl-bis-[β-chlor-vinyl]-arsin und Methyljodid im Rohr bei 90° (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2553). Krystalle (aus absol. Alkohol). Sublimiert unzersetzt bei 234°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Tris - [β-chlor - vinyl] - arsin, β.β'.β''-Trichlor - trivinylarsin $C_6H_6Cl_3As$ = $(CHCl:CH)_3As$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Acetylen auf Arsen(III)-chlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 448, 450; WIELAND, *A.* **431**, 37; LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 291; *C.* **1924** I, 2092). Bildet sich auch bei der Einw. von Acetylen auf Arsen(III)-chlorid in Gegenwart von Aluminiumbromid (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2549). Über den Mechanismus dieser Reaktionen vgl. LEWIS, PERKINS; vgl. dagegen W. W. NEKRASSOW, A. S. NEKRASSOW, *B.* **61**, 1818.

Erstarrt beim Abkühlen zu Nadeln. F: 23° (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1754), 13° (WIELAND, *A.* **431**, 37), 3—4° (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 452). Kp_{760}: 260°; Kp_{30}: 162°; Kp_{15}: 144°; Kp_{10}: 136° (LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 292); Kp_{18}: 145—146° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1578); Kp_{16}: 144°; Kp_{13}: 139—140° (M., P.); Kp_{12}: 138° (W.). $D_4^{15,5}$: 1,5800; $D_4^{21,5}$: 1,5727 (G.-T., S.); D^{20}: 1,572 (L., PE.). $n_\alpha^{16,2}$: 1,5925; $n_D^{16,2}$: 1,5985; $n_D^{21,5}$: 1,5942; $n_\beta^{16,2}$: 1,6140 (G.-T., S.). Unlöslich in Wasser und verd. Säuren und in Alkohol, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (GREEN, PRICE; L., PE.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (W.).

Ist in reinem Zustand beständig; geringe Mengen Arsen(III)-chlorid enthaltende Präparate färben sich beim Aufbewahren violett bis dunkelpurpurn (LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 292). Wird von verd. Wasserstoffperoxyd nicht oder nur langsam oxydiert (WIELAND, *A.* **431**, 37). Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure das Nitrat $(CHCl:CH)_3As(OH) \cdot NO_3$ (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1757; W.; L., STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2554). Liefert in kaltem Petroläther mit 1 Mol Brom Tris-[β-chlor-vinyl]-arsindibromid, mit 3 Mol Brom eine tiefrote Substanz, die beim Aufbewahren farblos wird (M., Po.). Wird durch starkes Alkali in Acetylen und Arsenit gespalten (W., *A.* **431**, 35). Geht bei mehrstündigem Erhitzen mit Arsen(III)-chlorid im Rohr auf 220° größtenteils in [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin und Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin über (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 453; vgl. L., PE., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 293). Gibt mit Chloramin T in siedendem Aceton Tris-[β-chlor-vinyl]-arsen-p-toluolsulfonylimid (Syst. Nr. 1521) (M., Po., *Soc.* **121**, 1758). — Riecht nicht unangenehm geranienartig; der Geruch haftet stark an (WIELAND, *A.* **431**, 37). Wirkt fast gar nicht blasenziehend (LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 292). Wirkung auf Atmung und Blutdruck bei intravenöser Injektion: FEGLER, *C. r. Soc. Biol.* **100**, 221; *C.* **1929** I, 3114.

$2C_6H_6Cl_3As + AgNO_3$. Krystalle (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2555). — $C_6H_6Cl_3As + AgNO_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 144° (L., ST.). Schmilzt unter heißem Wasser und erstarrt beim Abkühlen zu dicken Prismen. In reinem Zustand lichtbeständig. — $C_6H_6Cl_3As + AuCl$. Farblose Krystalle, die am Licht allmählich graurot werden. F: 123° (Zers.) (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1759). — $2C_6H_6Cl_3As + PdCl_2$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (Zers.) (M., P.). Löslich in Äther und Aceton. — Über platinhaltige Komplexsalze vgl. M., P., *Soc.* **121**, 1755, 1758, 1759.

Tris-[β-chlor-vinyl]-arsinoxyd $C_6H_6OCl_3As$ = $(CHCl:CH)_3AsO$ s. S. 992.

Methyl-tris-[β-chlor-vinyl]-arsoniumhydroxyd $C_7H_{10}OCl_3As$ = $(CHCl:CH)_3As(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_7H_9Cl_3IAs$. *B.* Aus Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin und Methyljodid im Rohr bei 80—100° (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1758; LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2554). Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (M., P.), 202° (L., ST.). Sehr schwer löslich in absolutem, leicht in 95%igem Alkohol, sehr leicht in Wasser (L., ST.). — $C_7H_9Cl_3IAs + HgI_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150—156° (L., ST.). Löslich in heißem absolutem Alkohol, unlöslich in kaltem absolutem Alkohol und in Wasser.

Bis-[β-chlor-vinyl]-cyanarsin, Bis-[β-chlor-vinyl]-arsencyanid $C_5H_4NCl_2As$ = $(CHCl:CH)_2As \cdot CN$ s. S. 992.

Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin, Bis-[β-chlor-vinyl]-arsenchlorid $C_4H_4Cl_3As$ = $(CHCl:CH)_2As \cdot Cl$ s. S. 991.

[β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin, [β-Chlor-vinyl]-arsendichlorid, Lewisit $C_2H_2Cl_3As$ = CHCl:CH·$AsCl_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Acetylen auf Arsen(III)-chlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 449; WIELAND, *A.* **431**, 37; LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 291; *C.* **1924** I, 2092). Bildet sich auch bei Ausführung der Reaktion in Gegenwart von Aluminiumbromid (L., STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2549) oder in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid auf Bimsstein bei 160—180° (L., P., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 295). Mechanismus dieser Reaktionen: L., P.; vgl. dagegen W. W. NEKRASSOW, A. S. NEKRASSOW, *B.* **61**, 1818. Bei der Destillation von Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin unter gewöhnlichem Druck (L., P., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 293). Beim Erhitzen von Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin (L., P.) und von Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin (L., P.; GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 453) mit Arsen(III)-chlorid. Beim Erwärmen von [β-Chlor-vinyl]-phenyl-chlorarsin in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HUNT, TURNER, *Soc.* **127**, 998). — Die Ausbeute bei der Darstellung aus Acetylen und $AsCl_3$ wird durch 4-stdg. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 60°, zweckmäßig in Gegenwart von Aluminium oder Eisen, erhöht (L., P., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 293).

Farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren braun färbt (WIELAND, *A.* **431**, 37, 38). Erstarrt bei —13° (E. B. VEDDER, The medical aspects of chemical warfare [Baltimore 1925], S. 158). Kp_{760}: 190° (LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 292), ca. 203° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 334; *C.* **1926** II, 2544); Kp_{30}: 96°; Kp_{26}: 93° (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 451); Kp_{30}: 98°; Kp_{15}: 79°; Kp_{10}: 72° (L., PE.); $Kp_{18,5}$: 82°; $Kp_{12,5}$: 76—77° (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1754); Kp_{12}: 77—78° (WIELAND); Kp_{10}: 69,5—70,5° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1578). Flüchtigkeit: VEDDER; HERBST. $D_4^{10,6}$: 1,8954 (G.-T., S.); D^{20}: 1,888 (L., PE.). $n_\alpha^{10,6}$: 1,6075; $n_D^{10,6}$: 1,6138; $n_\beta^{10,6}$: 1,6305 (G.-T., S.). Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (GREEN, PRICE; LEWIS, PERKINS); 1 l Wasser löst ca. 0,5 g mit saurer Reaktion; leicht löslich in Alkohol (NAMETKIN, NEKRASSOW, *Fr.* **77**, 285; Ж. **61**, 1045).

Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in heißer wäßriger Lösung (WIELAND, *A.* **431**, 38) oder mit warmer konzentrierter Salpetersäure (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1755; LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2550) β-Chlor-vinylarsonsäure. Entfärbt Bromwasser und Permanganat-Lösung und reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (NAMETKIN, NEKRASSOW, *Fr.* **77**, 285; Ж. **61**, 1045). Gibt unter nicht näher angegebenen Bedingungen mit Chlor α.β-Dichlor-äthylen, mit Brom α-Chlor-β-brom-äthylen (CONANT, zit. bei LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 291); zur Einw. von Halogenen vgl. a. GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 451. Wird durch Wasser oder Luftfeuchtigkeit leicht hydrolysiert (L., PE., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 292; E. B. VEDDER, Medical aspects of chemical warfare [Baltimore 1925], S. 158, 159) und geht dabei in [β-Chlor-vinyl]-arsenoxyd über (L., ST., *Am. Soc.* **47**, 2550). Kalte verdünnte Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen bewirken Spaltung in Acetylen und Arsenite (G., PR., *Soc.* **119**, 451; MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1755; WIELAND, *A.* **431**, 35; L., PE., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 295; L., STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2550). Wird beim Kochen mit Arsen(III)-chlorid unter gewöhnlichem Druck teils zersetzt, teils in Bis-[β-chlor-vinyl]-arsin und Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin übergeführt (L., PE., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 294). Liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit Diphenylamin 9-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin (Syst. Nr. 4720) und Chloräthylen; reagiert analog mit Phenyl-α-naphthyl-amin (BURTON, GIBSON, *Soc.* **1926**, 466; vgl. LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2552, 2553).

Riecht charakteristisch geraniumartig (WIELAND, *A.* **431**, 35). Reizt die Augen (W.) und die Atmungsorgane heftig (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 451; W.; LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 292) und zieht auf der Haut Blasen (G., PR.; L., PE.; W. MÜLLER, *Z. exp. Med.* **59**, 465; *C.* **1928** I, 2962). Zur Wirkung auf Haut und Atemorgane vgl. E. B. VEDDER, Medical aspects of chemical warfare [Baltimore 1925], S. 159; KOONTZ, *Arch. internal Med.* **36** [1925], 213; *Ber. Physiol.* **34**, 271; H. BÜSCHER, Giftgas und wir [Leipzig 1937], S. 145; L. GOODMAN, A. GILMAN, The pharmacological basis of therapeutics [New York 1940], S. 714; W. RICHTER, Kampfstoffwirkung und Heilung, 2. Aufl. [Leipzig 1941], S. 157. Wirkung auf Atmung und Blutdruck bei intravenöser Injektion: FEGLER, *C. r. Soc. Biol.* **100**, 219; *C.* **1929** I, 3114. Über die Verwendung als Kampfstoff vgl. O. MUNTSCH, Leitfaden der Pathologie und Therapie der Kampfstofferkrankungen, 4. Aufl. [Leipzig 1936], S. 61; H. BÜSCHER, Giftgas, S. 143; J. MEYER, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 3. Aufl. [Leipzig 1938], S. 341; M. SARTORI, Die Chemie der Kampfstoffe, 2. Aufl. [Braunschweig 1940], S. 300.

1 cm^3 einer Lösung von 0,1 g/l gibt mit 2—3 Tropfen gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser eine deutliche Trübung; die Reaktion ist noch bei 0,03 g/l wahrnehmbar (NAMETKIN, NEKRASSOW, *Fr.* **77**, 286; Ж. **61**, 1047). Gibt mit einer verd. Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur Blättchen einer bei 122° schmelzenden Verbindung (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 451, 452). Bestimmung in Gemischen mit Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin und Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin auf Grund des Verhaltens gegen Wasser und Alkalien: BRINTON, zit. bei LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 295.

[β-Chlor-vinyl]-dibrom-arsin, [β-Chlor-vinyl]-arsendibromid $C_2H_2ClBr_2As$ = CHCl:CH·AsBr₂. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Kaliumbromid in 40%iger Bromwasserstoffsäure auf [β-Chlor-vinyl]-arsenoxyd (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2550). — Kp_{15}: 114—116°. Löslich in absol. Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

[β-Chlor-vinyl]-dijodarsin, [β-Chlor-vinyl]-arsendijodid $C_2H_2ClI_2As$ = CHCl:CH·AsI₂. *B.* Durch Einw. einer Lösung von Kaliumjodid in Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) auf [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2550). — Gelbbraune Krystalle (aus Methanol). F: 37,5—38,5°. Etwas löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Tris-[β-brom-vinyl]-arsin, β.β'.β''-Tribrom-trivinylarsin $C_6H_6Br_3As$ = $(CHBr:CH)_3As$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Acetylen auf Arsen(III)-bromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid in Ligroin oder Nitrobenzol (E. SCHMIDT, *Bl.* [4] **41**, 48, 49; vgl. LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2549). — Gelbliche Krystalle von geraniumartigem Geruch. F: 65,5—67° (SCH.).

Bis-[β-brom-vinyl]-bromarsin $C_4H_4Br_3As$ = $(CHBr:CH)_2As·Br$ s. S. 992.

[β-Brom-vinyl]-dibromarsin, [β-Brom-vinyl]-arsendibromid $C_2H_2Br_3As$ = CHBr:CH·AsBr₂. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Acetylen auf Arsen(III)-bromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2548; E. SCHMIDT, *Bl.* [4] **41**, 49). — Öl. Kp_{16}: 140—143° (L., ST.).

2. 3-Arsino-propen-(1), Allylarsin C_3H_7As = $CH_2:CH·CH_2·AsH_2$.

Äthyl-diisobutyl-allyl-arsoniumhydroxyd $C_{13}H_{29}OAs$ = $CH_2:CH·CH_2·As(C_2H_5)[CH_2·CH(CH_3)_2]_2·OH$. — Jodid $C_{13}H_{28}As·I$. *B.* Aus Äthyldiisobutylarsin und Allyljodid (STEINKOPF, BESSARITSCH, *J. pr.* [2] **109**, 251). Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 146—148° (nach vorherigem Sintern). — Verbindung des Jodids mit Jodoform $C_{13}H_{28}As·I + CHI_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 83° (ST., B.). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Triallylarsin $C_9H_{15}As$ = $(CH_2:CH·CH_2)_3As$. *B.* Durch Einw. von Allylmagnesiumbromid in Äther auf Arsen(III)-oxyd unter Luftabschluß (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, *Roczniki Chem.* **6**, 800; *C.* **1927** II, 912). — Meerrettigähnlich riechende, farblose Flüssigkeit. Kp_{37}: 103,6—103,8°; $D_4^{15,5}$: 1,1055; $n_\alpha^{15,5}$: 1,5268; $n_D^{15,5}$: 1,5326; $n_\beta^{15,5}$: 1,5454; $n_\gamma^{15,5}$: 1,5562 (G.-T., Z.; G.-T., SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1578). — Oxydiert sich leicht an der Luft (G.-T., Z.). Addiert in Chloroform-Lösung 8 Atome Brom (G.-T., Z.).

B. Diarsine.

Diarsinoacetylen $C_2H_4As_2$ = $H_2As·C:C·AsH_2$.

Bis-dimethylarsino-acetylen, Dikakodylacetylen, Kakodylcarbid $C_6H_{12}As_2$ = $(CH_3)_2As·C:C·As(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylen-bis-magnesiumbromid und Kakodylchlorid in Äther (WIELAND, *A.* **431**, 39). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{14}: 84,5° (W.). — Explodiert bei der Einw. von Salpetersäure unter Feuererscheinung (W.). Wird durch Alkalien unter Abspaltung von Acetylen zersetzt (W.). — Ist nur mäßig giftig und zeigt keine besondere Reizwirkung (FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530; *C.* **1921** III, 565).

C. Oxy-arsine.

[β-Oxy-äthyl]-dichlorarsin, [β-Oxy-äthyl]-arsendichlorid $C_2H_5OCl_2As$ = $HO·CH_2·CH_2·AsCl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf [β-Oxy-äthyl]-arsenoxyd in Chloroform (SCHERLIN, EPSTEIN, *B.* **61**, 1823; Ж. **60**, 1489). — Geruchloses Öl. Sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Äther, löslich in Wasser. — Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation unter Gasentwicklung, beim Kochen mit Wasser oder Alkalien unter Bildung von Äthylen. Liefert beim Sättigen mit Phosgen bei Zimmertemperatur und nachfolgenden Destillieren im Vakuum [β-Chlor-äthyl]-dichlorarsin.

[β-Acetoxy-äthyl]-dichlorarsin, [β-Acetoxy-äthyl]-arsendichlorid $C_4H_7O_2Cl_2As$ = $CH_3·CO·O·CH_2·CH_2·AsCl_2$. *B.* Aus [β-Oxy-äthyl]-dichlorarsin durch Einw. von Chlorwasserstoff-Eisessig oder von Acetanhydrid (SCHERLIN, EPSTEIN, *B.* **61**, 1824; Ж. **60**, 1489). — Dickflüssiges, stark lichtbrechendes, geruchloses Öl. Kp_{9-10}: 120—121°. D_4^{20}: 1,6766. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Wasser. — Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien entsteht Äthylen.

D. Carboxy-arsine.

Dichlorarsino-essigsäure, Carboxymethyl-arsendichlorid $C_2H_3O_2Cl_2As = Cl_2As\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Arsonoessigsäure in kaltem Chloroform (STEINKOPF, SCHMIDT, *B.* **61**, 677). — Krystalle (aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff). F: 123—125°. In der Kälte leicht löslich in Äther, Essigester, Methanol und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Methylester $C_3H_5O_2Cl_2As = Cl_2As\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Arsonoessigsäuremethylester in kaltem Chloroform (STEINKOPF, SCHMIDT, *B.* **61**, 677). — Flüssigkeit von phosgenähnlichem Geruch. Kp_5: 78°.

E. Amino-arsine.

Arsinoderivate der Monoamine $C_nH_{2n+3}N$.

1. Arsinoderivate des Aminoäthans $C_2H_7N = CH_3\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Trimethyl - [β - dichlorarsino - äthyl] - ammoniumhydroxyd $C_5H_{14}ONCl_2As = (CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsCl_2$. — Chlorid $C_5H_{13}NCl_3As$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-dichlorarsin und Trimethylamin in kaltem Toluol (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2992). Gelbliche hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 181,1° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol.

2. Arsinoderivate des 1-Amino-propans $C_3H_9N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

[γ-Propylamino-propyl]-dichlorarsin, [γ-Propylamino-propyl]-arsendichlorid $C_6H_{14}NCl_2As = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot AsCl_2$. *B.* Durch Reduktion von γ-Propylamino-propylarsonsäure mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid in konz. Salzsäure (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2442). — $C_6H_{14}NCl_2As + HCl$. Tafeln (aus Salzsäure). F: 195—196°. Reduziert Jod-Kaliumjodid-Lösung. Gibt mit konz. Kaliumjodid-Lösung eine gelbe Fällung. Wirkung auf Trypanosomen: GOUGH, KING.

[γ-n-Hexylamino-propyl]-dichlorarsin, γ-[n-Hexylamino-propyl]-arsendichlorid $C_9H_{20}NCl_2As = CH_3\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot AsCl_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2443). — $C_9H_{20}NCl_2As + HCl$. Tafeln (aus 2n-Salzsäure). F: 190—192°. [OSTERTAG]

2. Hydroxyarsine.

Mono-hydroxyarsine.

1. Mono-hydroxyarsine $C_nH_{2n+3}OAs$.

1. Methylhydroxyarsin, Methylarsinoxyd $CH_5OAs = CH_3\cdot AsH\cdot OH$ bzw. $CH_3\cdot AsH_2O$.

Dimethylhydroxyarsin, Dimethylarsenhydroxyd, Kakodylhydroxyd $C_2H_7OAs = (CH_3)_2As\cdot OH$ (H 607; E I 575). — $C_2H_7OAs + CuCl_2$. *B.* Aus Kakodylchlorid und Kupfer(II)-chlorid in feuchtem Äther (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2998). Farblos. — $C_2H_7OAs + HgCl_2$. Diese Konstitution kommt der H 608 unter der Formel $C_4H_{12}OAs_2 + 2HgCl_2$(?) beschriebenen Verbindung von BUNSEN zu (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2998 Anm. 11). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Wasser bestimmt (L., TH., D., *Am. Soc.* **45**, 2997). *B.* Bei der Einw. von Quecksilber(II)-chlorid auf Kakodylchlorid und nachfolgendem Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser, am besten unter Zusatz von 0,5 Mol Magnesiumoxyd oder Calciumcarbonat (L., TH., D.). Geruchlose Blättchen, die sich bei 210° zersetzen. Spaltet mit Salzsäure Kakodylchlorid ab und wird von heißen wäßrigen Alkalien und Alkalicarbonaten leicht zersetzt.

Dimethylarsenchlorid, Dimethylchlorarsin, Kakodylchlorid $C_2H_6ClAs = (CH_3)_2As\cdot Cl$ (H 607; E I 575). *B.* Zur Bildung aus Kakodylsäure und Natriumhypophosphit in konz. Salzsäure vgl. STEINKOPF, MIEG, *B.* **53**, 1015. Durch Reduktion von Kakodylsäure

mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure unter Kühlung (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1485). Neben anderen Produkten bei der thermischen Zersetzung von Trimethylarsindichlorid (V., G., *C. r.* **184**, 1560; *Bl.* [4] **41**, 1322) oder von Dimethyl-β-phenäthyl-arsendichlorid (TURNER, BURY, *Soc.* **123**, 2491) bei 180°. Kp: 106—106,5° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1575), 106,5—107° (STEINKOPF, MIEG, *B.* **53**, 1015), 107° (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1485), 109° (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2996). $D_4^{12,5}$: 1,5046; $n_\alpha^{12,5}$: 1,5155; $n_D^{12,5}$: 1,5203; $n_\beta^{12,5}$: 1,5324; $n_\gamma^{12,5}$: 1,5431 (GR.-TR., SI.). Ist gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich; bei Einw. von trockner Luft entsteht ein nicht näher untersuchtes, gut krystallisierendes Oxydationsprodukt (STEINKOPF, MIEG, *B.* **53**, 1014; vgl. dagegen LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2997); an feuchter Luft bildet sich basisches Kakodylsäurechlorid (S. 993) (L., TH., D.). Liefert mit Natrium in absol. Äther Kakodyl (L., TH., D.). Bei der Einw. von Quecksilber(I)-chlorid in Wasser erhält man ein weißes Pulver, das beim Kochen mit Wasser in Quecksilber, Salzsäure und Kakodylsäure zerfällt; mit Quecksilber(II)-chlorid in Wasser entsteht ebenfalls eine weiße Additionsverbindung; diese zerfällt beim Kochen mit Wasser in Quecksilber, Quecksilber(I)-chlorid, Salzsäure, Kakodylsäure und die Verbindung $C_2H_7OAs + HgCl_2$ (s. o.) (L., TH., D.). Liefert beim monatelangem Aufbewahren mit Eisen(III)-chlorid in absol. Äther Kakodyltrichlorid (S. 994) (L., TH., D.). Durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° erhält man Tetramethylarsoniumtrijodid (S. 979) und Methylchlorid (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1453). Liefert mit Natriumrhodanid in Aceton Kakodylrhodanid (S. 989) (ST., MIEG, *B.* **53**, 1016). Bildet mit Acetylendimagnesiumbromid in Äther Kakodylcarbid (S. 986) (WIELAND, *A.* **431**, 39). Beim Behandeln mit Diphenylarsin in Äther bei Luftausschluß entstehen Bis-diphenylarsen (Syst. Nr. 2326) und Kakodyl (S. 1002) (ST., SMIE, *B.* **59**, 1463). Giftwirkung bei Menschen und Tieren und Reizwirkung auf Augen und Schleimhäute: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530, 531, 567; *C.* **1921** III, 565. Toxische Wirkung auf das Infusorium Colpidium colpoda: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 298. — $C_2H_6ClAs + 2CuCl$. Farblos (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2998). — $C_2H_6ClAs + CuCl_2$. Graugrün (L., TH., D.).

Dimethylarsenbromid, Dimethylbromarsin, Kakodylbromid $C_2H_6BrAs = (CH_3)_2As \cdot Br$ (H 607). *B.* Durch Einw. von Natriumhypophosphit auf Kakodylsäure in konz. Bromwasserstoffsäure unterhalb 60° (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1454). In fast quantitativer Ausbeute bei 4—5-stdg. Kochen von Kakodylchlorid mit Kaliumbromid in absol. Alkohol unter Luftausschluß (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2996). Beim Erhitzen von Dimethyl-β-phenäthyl-arsendibromid auf 180°, neben anderen Produkten (TURNER, BURY, *Soc.* **123**, 2491). Kp: 130° (L., TH., D.). Liefert mit Methylbromid im Rohr bei 100° bei Feuchtigkeitsausschluß Trimethylarsen-dibromid; bei der analogen Reaktion mit Methyljodid entstehen Tetramethylarsoniumtrijodid und wenig Tetramethylarsoniumjodid (ST., SCHWEN, *B.* **54**, 1454, 1455). Reaktion mit Tetramethylarsoniumtrijodid: ST., SCHWEN, *B.* **54**, 1462. Giftwirkung: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530, 532; *C.* **1921** III, 565.

Dimethylarsenjodid, Dimethyljodarsin, Kakodyljodid $C_2H_6IAs = (CH_3)_2As \cdot I$ (H 607). *B.* Durch Reduktion von Kakodylsäure mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von Kaliumjodid in salzsaurer (BURROWS, TURNER, *Soc.* **117**, 1376) oder schwefelsaurer Lösung (ROBERTS, T., BURY, *Soc.* **1926**, 1444). Aus Kakodylchlorid beim Kochen mit 1 Mol Kaliumjodid in absol. Alkohol (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2997) oder beim Aufbewahren mit 1 Mol Natriumjodid in Aceton (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1455) unter Luftausschluß. Man läßt Methyljodid und Natronlauge auf Methyldijodarsin in verd. Alkohol einwirken und reduziert das Reaktionsprodukt in salzsaurer Lösung mit Schwefeldioxyd (BURROWS, TURNER, *Soc.* **119**, 428). Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt bei starkem Abkühlen zu blaßgelben, bei ca. —35° schmelzenden Krystallen (B., T., *Soc.* **117**, 1376). Kp: 154—155° (ST., SCH.), 154—157° (B., T., *Soc.* **117**, 1376), 155—160° (L., TH., D.). Gibt mit Methyljodid im Rohr bei 100° Tetramethylarsoniumtrijodid (S. 979) (ST., SCH.). Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther bei Zimmertemperatur Dimethylphenylarsin (B., T., *Soc.* **117**, 1378). Toxische Wirkung auf das Infusorium Colpidium colpoda: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 298.

Dimethylarsencyanid, Kakodylcyanid $C_3H_6NAs = (CH_3)_2As \cdot CN$ (H 608). *B.* Aus Kakodylchlorid beim Kochen mit 1 Mol Kaliumcyanid in absol. Alkohol unter Luftausschluß (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2997). Zur Bildung aus Kakodyloxyd und Cyanwasserstoff nach BUNSEN (*A.* **37**, 23) vgl. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, *Bl.* [4] **41**, 1575; STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1456. Krystalle (aus Petroläther). F: 36,5—37,5° (GR.-TR.), 32,5° (ST., SCHWEN). Kp: 160° (ST., SCHWEN), 162,5—162,8° (GR.-TR.), 138° (L., TH., D.). Dichte und Brechungsindices von 10- bis 33%igen Lösungen in Toluol bei 13,5°: GR.-TR., SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1575. Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° entstehen geringe Mengen Tetramethylarsoniumjodid und Tetramethylarsoniumtrijodid (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1456). Bei 20—25-stdg. Erwärmen mit Bromcyan auf 55—60° entsteht Methyldicyanarsin (S. 979) (GR.-TR., MATEYAK, ZABLOTSKI, *Bl.* [4] **41**, 1331). Reizwirkung auf die Haut von Menschen und Hunden: HANZLIK, TARR, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **14**, 226, *C.* **1920** I, 510; vgl. dagegen F., *Z. exp. Med.* **13**, 538; auf Augen und Atmungsorgane und Giftwirkung auf

Menschen, Säugetiere und Fische: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 533, 567, 569; *C.* **1921** III, 565. Toxische Wirkung auf das Infusorium Colpidium colpoda: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 298.

Dimethylarsen-äthylsulfid, Kakodyläthylmercaptid $C_4H_{11}SAs = (CH_3)_2As\cdot S\cdot C_2H_5$. Riecht unangenehm; zeigt schwache Reizwirkung auf die Schleimhäute und ist stark giftig (FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530; *C.* **1921** III, 565). — Dimethylarsenrhodanid, Kakodylrhodanid $C_3H_6NSAs = (CH_3)_2As\cdot SCN$. *B.* Aus Kakodylchlorid und 1 Mol Natriumrhodanid in Aceton (STEINKOPF, MIEG, *B.* **53**, 1016). Öl von stark reizendem Geruch. Kp_{17}: 92°; leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkohol und Äther (ST., M.). Reizwirkung auf Haut, Augen und Atmungsorgane und Giftwirkung auf Katzen und Fische: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 539, 569; *C.* **1921** III, 565.

Bis-dimethylarsen-oxyd, Kakodyloxyd $C_4H_{12}OAs_2 = (CH_3)_2As\cdot O\cdot As(CH_3)_2$ (H 608). *B.* Aus kakodylsaurem Natrium durch Einw. von Bakterien (WAGEMANS, MEURICE, *Ber. Physiol.* **38**, 306; *C.* **1927** I, 1688). Der Geruch von Kakodyloxyd wurde in der Atemluft von Tieren nach der Injektion von kakodylsaurem Natrium beobachtet (W., M.). — F: —57° (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **185**, 958). Kp_{760}: 150° (V., G.); Kp: 150—151° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1575). D^{15}: 1,486 (V., G., *C. r.* **185**, 70; *Bl.* [4] **41**, 1482); D_4^9: 1,4943 (GR.-TR., SI.). n_α^9: 1,5206, n_D^9: 1,5255, n_β^9: 1,5384 (GR.-TR., SI.). — Gibt bei der Oxydation mit Sauerstoff unter Wasser oder mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung Kakodylsäure, Trimethylarsin, Methylarsinoxyd, arsenige Säure und geringe Mengen Trimethylarsinoxyd und Methylarsinsäure; bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung oder mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Wasser erhält man ausschließlich Kakodylsäure (V., G., *C. r.* **185**, 70; *Bl.* [4] **41**, 1482). Bildet mit wasserfreier Blausäure im Rohr bei 100° Kakodylcyanid (s. o.) (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1456). — Reizwirkung auf Augen und Atmungsorgane und Giftwirkung auf Mäuse und Fische: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530, 531, 567, 569; *C.* **1921** III, 565. Toxische Wirkung auf Colpidium colpoda: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 298; auf Paramäcien: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 570. — $C_4H_{12}OAs_2 + 2HgCl_2$(?) (H 608). Das unter dieser Formel von BUNSEN (*A.* **37**, 40) beschriebene Salz wird von LEE, THING, DEHN (*Am. Soc.* **45**, 2998 Anm.) als additionelle Verbindung des Kakodylhydroxyds mit Quecksilber(II)-chlorid $(CH_3)_2As\cdot OH + HgCl_2$ (s. S. 987) erkannt.

Trimethylarsinoxyd $C_3H_9OAs = (CH_3)_3AsO$ (H 608; E I 575). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Kakodyloxyd mit Sauerstoff unter Wasser (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1489). — Dichlorid $(CH_3)_3AsCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisgekühlte Lösung von Trimethylarsin in Benzol (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **184**, 1560; *Bl.* [4] **41**, 1322). Nadeln. Sehr schwer löslich in Benzol. Zerfällt bei 180° in Kakodylchlorid und Methylchlorid. — Dibromid $(CH_3)_3AsBr_2$ (H 608). *B.* Aus Kakodylbromid und Methylbromid bei Feuchtigkeitsausschluß im Rohr bei 100° (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1455). Krystalle. Erweicht bei 100°, schmilzt bei 150—160°. Löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. In konz. Lösung fällt Pikrinsäure einen gelben Niederschlag. — Pikrat. F: 219,5° (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1489).

Trimethylarsinselenid $C_3H_9AsSe = (CH_3)_3AsSe$. *B.* Aus Trimethylarsin und Selen in Äther (RENSHAW, HOLM, *Am. Soc.* **42**, 1471). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 100° (R., H.). An der Luft und im Licht unbeständig (R., H.). — Giftwirkung bei Mäusen: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25** [1925], 336.

2. Äthylhydroxyarsin, Äthylarsinoxyd $C_2H_7OAs = CH_3\cdot CH_2\cdot AsH\cdot OH$ bzw. $CH_3\cdot CH_2\cdot AsH_2O$.

Methyläthylhydroxyarsin, Methyläthylarsenhydroxyd $C_3H_9OAs = (CH_3)(C_2H_5)As\cdot OH$. — Methyläthyljodarsin, Methyläthylarsenjodid $(CH_3)(C_2H_5)As\cdot I$. *B.* Man kocht Äthyldijodarsin einige Stunden mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und reduziert das Reaktionsprodukt mit Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung (BURROWS, TURNER, *Soc.* **119**, 433). Gelbes Öl. Kp_{14}: 65°. Zersetzt sich etwas beim Sieden unter Atmosphärendruck, wobei zuweilen Entzündung eintritt.

Diäthylhydroxyarsin, Diäthylarsenhydroxyd $C_4H_{11}OAs = (C_2H_5)_2As\cdot OH$ (H 609). — Diäthylchlorarsin, Diäthylarsenchlorid $(C_2H_5)_2As\cdot Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisgekühlte Lösung von Triäthylarsin in Tetrachlorkohlenstoff, Eindampfen der Lösung und Destillieren des erhaltenen krystallinischen Reaktionsprodukts (wahrscheinlich Triäthylarsindichlorid) (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 799). Flüssigkeit. Der Geruch ist dem des Kakodylchlorids ähnlich (GR.-TR., Z.). Kp: 154,5° bis 155° (GR.-TR., SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1575). D_4^{18}: 1,3483; n_α^{18}: 1,5112; n_D^{18}: 1,5150; n_β^{18}: 1,5263; n_γ^{18}: 1,5351 (GR.-TR., S.). Oxydiert sich leicht an der Luft unter Bildung eines krystallinischen Produkts (GR.-TR., Z.). Liefert bei der Einw. von wäßr. Alkalien oder Alkalicarbonat-Lösungen Bis-diäthylarsen-oxyd (s. u.), Triäthylarsin und Äthylarsenoxyd (GR.-TR., BUCZWINSKI, KWA-

PISZEWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 424; *C.* **1929** I, 502). Physiologisches Verhalten: FLURY, *Z. exp. Med.* **13** [1921], 530, 569, 570. — $C_4H_{10}ClAs + 2HgCl$. *B.* Beim Leiten von Diäthylarsin-Gas über salzsaure Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (WIGREN, *A.* **437**, 292). Nadeln. Beständig an der Luft. Wird von siedendem Wasser unter Abspaltung von Diäthylarsenchlorid zersetzt. Wird durch Kalilauge und Ammoniak dunkel gefärbt. — Diäthyljodarsin, Diäthylarsenjodid $(C_2H_5)As \cdot I$ (H 609). *B.* Man kocht Äthyldijodarsin einige Stunden mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge und behandelt das Reaktionsprodukt mit Schwefeldioxyd in salzsaurer Lösung (WIGREN, *A.* **437**, 289). Gelbliches Öl von scharfem, durchdringendem Geruch. Kp_{10}: 70—71°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Reizt Augen- und Nasenschleimhäute. Wird bei längerem Aufbewahren allmählich dunkler. Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in verd. Alkohol erhält man Diäthylarsin. — Diäthylarsencyanid $(C_2H_5)_2As \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Triäthylarsin-bromcyanid (s. u.) auf 110° unter 12 mm Druck (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **54**, 847). Farblose Flüssigkeit von kakodylartigem Geruch. F: ca. —50° (ST., M.). Kp_{12}: 74° (ST., M.); Kp_9: 69—70° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1576). D_4^{15}: 1,2801; n_α^{15} 1,4943; n_β^{15}: 1,5077; n_D^{15}: 1,4973 (GR.-TR., S.).

Bis-diäthylarsen-oxyd $C_8H_{20}OAs_2 = (C_2H_5)_2As \cdot O \cdot As(C_2H_5)_2$ (E I 576). *B.* Bei der Einw. von wäßr. Alkalien oder Alkalicarbonat-Lösungen auf Diäthylarsenchlorid (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, BUCZWINSKI, KWAPISZEWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 424; *C.* **1929** I, 502) oder von starker Kalilauge auf Diäthylarsenjodid (WIGREN, *A.* **437**, 290). — Leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftig reizendem Geruch, der an Kakodyloxyd erinnert. Kp_{10}: 97—98° (W.); Kp_{8-9}: 90,5—93,5° (GR.-TR., B., K.). D_4^{18}: 1,2989 (GR.-TR., B., K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (GR.-TR., B., K.). — Bis-diäthylarsen-oxyd ist leicht entzündlich (GR.-TR., B., K.). An der Luft oxydiert es sich zu Diäthylarsinsäure (S. 994) (W.). — $C_8H_{20}OAs_2 + 2HgCl_2$. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (GR.-TR., B., K.). Schmilzt nicht unzersetzt; auch beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol erfolgt Zersetzung.

Triäthylarsinoxyd $C_6H_{15}OAs = (C_2H_5)_3AsO$. — Triäthylarsindichlorid (vgl. H 609) s. 989. — Triäthylarsin-oxybromid $(C_2H_5)_3As(OH) \cdot Br$. *B.* Aus Triäthylarsin-bromcyanid beim Aufbewahren an feuchter Luft oder aus Triäthylarsin und über Calciumchlorid destilliertem Bromcyan in äther. Lösung (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **54**, 845). Hygroskopische Nadeln (aus Aceton). F: 149—150°. Leicht löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Phenol sowie in heißem Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Triäthylarsin-bromcyanid $(C_2H_5)_3As(CN) \cdot Br$. *B.* Aus Triäthylarsin und über Natrium destilliertem Bromcyan in Petroläther unter sorgfältigster Fernhaltung von Feuchtigkeit (STEINKOPF, MÜLLER, *B.* **54**, 845). Krystalle. F: 67°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 110° unter 12 mm Druck unter Bildung von Diäthylarsencyanid (s. o.). Geht an feuchter Luft sofort in Triäthylarsin-oxybromid über.

3. Propylhydroxyarsin, Propylarsinoxyd $C_3H_9OAs = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH \cdot OH$ bzw. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH_2O$.

Dipropylhydroxyarsin, Dipropylarsenhydroxyd $C_6H_{15}OAs = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2As \cdot OH$. Dipropyljodarsin, Dipropylarsenjodid $(C_3H_7)_2As \cdot I$. *B.* Bei 16-stdg. Verrühren von Propyl-dijodarsin mit Propylbromid und starker Natronlauge auf dem Wasserbad und nachfolgendem Einleiten von Schwefeldioxyd in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung (STEINKOPF, DUDEK, SCHMIDT, *B.* **61**, 1916). Gelbes Öl. $Kp_{12,5}$: 103,5—106°. Reizt die Schleimhäute stark.

Äthyldipropylarsinoxyd $C_8H_{19}OAs = (C_2H_5)(C_2H_5 \cdot CH_2)_2AsO$. — Äthyldipropylarsin-oxybromid $(C_2H_5)(C_3H_7)_2As(OH) \cdot Br$. *B.* Aus Äthyldipropylarsin und über Calciumchlorid destilliertem Bromcyan in Äther (STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2605). Hygroskopische Krystalle. — Äthyldipropylarsin-bromcyanid $(C_2H_5)(C_3H_7)_2As(CN) \cdot Br$. *B.* Aus Äthyldipropylarsin und über Natrium destilliertem Bromcyan in Petroläther unter Eiskühlung bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß (STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2603). Feinkörniger Niederschlag. Wird durch Feuchtigkeit sehr leicht zersetzt. Spaltet sich beim Erhitzen auf 100—150° in Äthylbromid, Propylbromid und ein Gemisch aus Äthylpropylarsencyanid und Dipropylarsencyanid (?).

4. Isobutylhydroxyarsin, Isobutylarsinoxyd $C_4H_{11}OAs = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot AsH \cdot OH$.

Diisobutylhydroxyarsin, Diisobutylarsenhydroxyd $C_8H_{19}OAs = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2As \cdot OH$. — Diisobutylarsencyanid $(C_4H_9)_2As \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten

beim Erhitzen von Äthyldiisobutylarsinbromcyanid auf 100° (STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2606). Kp_{16}: 116°.

Äthyldiisobutylarsinoxyd $C_{10}H_{23}OAs = (C_2H_5)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2AsO$. — Äthyldiisobutylarsin-oxybromid $(C_2H_5)(C_4H_9)_2As(OH)\cdot Br$. *B.* Aus Äthyldiisobutylarsin und über Calciumchlorid destilliertem Bromcyan in Äther oder beim Aufbewahren von Äthyldiisobutylarsinbromcyanid (STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *B.* **55**, 2606). Äußerst hygroskopisch. — Äthyldiisobutylarsin-bromcyanid $(C_2H_5)(C_4H_9)_2As(CN)\cdot Br$. *B.* Aus Äthyldiisobutylarsin und über Natrium destilliertem Bromcyan in Petroläther bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß (ST., D., J., *B.* **55**, 2606). F: 69°. Spaltet sich beim Erhitzen auf 100° im wesentlichen in Äthylbromid und Diisobutylarsencyanid (s. o.).

5. Isoamylhydroxyarsin, Isoamylarsinoxyd $C_5H_{13}OAs = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsH\cdot OH$.

Methylisoamylhydroxyarsin, Methylisoamylarsenhydroxyd $C_6H_{15}OAs = (CH_3)(C_5H_{11})As\cdot OH$. — Chlorid $(C_5H_{11})_2As\cdot Cl$. *B.* Neben Diisoamylchlorarsin beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Methyldiisoamylarsin in Petroläther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 210° (STEINKOPF, DUDEK, SCHMIDT, *B.* **61**, 1913). Kp_{11}: 68—72°.

Diisoamylhydroxyarsin, Diisoamylarsenhydroxyd $C_{10}H_{23}OAs = (C_5H_{11})_2As\cdot OH$. — Diisoamylchlorarsin, Diisoamylarsenchlorid $(C_5H_{11})_2As\cdot Cl$. *B.* Neben Methylisoamylchlorarsin beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Methyldiisoamylarsin in Petroläther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 210° (STEINKOPF, DUDEK, SCHMIDT, *B.* **61**, 1913). Kp_{11}: 114—122°. — Basisches Diisoamylarsenchlorid $C_{80}H_{176}OCl_6As_8$ von DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 49 (H 610) ist nach STEINKOPF, DUDEK, SCHMIDT (*B.* **61**, 1913 Anm.) durch etwas Triisoamylarsin verunreinigtes Diisoamylchlorarsin.

2. Mono-hydroxyarsine $C_nH_{2n+1}OAs$.

Vinylhydroxyarsin, Vinylarsinoxyd $C_2H_5OAs = C_2H_3\cdot AsH\cdot OH$ bzw. $C_2H_3\cdot AsH_2O$.

Bis-[β-chlor-vinyl]-hydroxyarsin, Bis-[β-chlor-vinyl]-arsenhydroxyd $C_4H_5OCl_2As = (CHCl:CH)_2As\cdot OH$. — Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin, Bis-[β-chlor-vinyl]-arsenchlorid $(CHCl:CH)_2As\cdot Cl$. Diese Konstitution kommt der E I 1, 106 als „Diacetylenarsentrichlorid" bezeichneten Verbindung zu (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 448). *B.* Bei der Einw. von Arsentrichlorid auf Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel oder in Tetrachlorkohlenstoff, neben [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin, Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin und anderen Produkten (GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 448). Diese Reaktion geht auch in Gegenwart von Aluminiumbromid (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2549) oder von Eisen oder Aluminium vor sich (L., PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 293). Aus Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin oder [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin beim Erhitzen mit Eisen(III)-chlorid, Eisen, Aluminium, Zinn oder Zink auf 160° (L., PE.). Beim mehrstündigen Erhitzen von Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin mit Arsentrichlorid im Rohr auf 200—220°, neben [β-Chlor-vinyl]-arsendichlorid (GR., PR.). Öl von geraniumähnlichem Geruch. Kp_{760}: 230°; Kp_{30}: 136°; Kp_{15}: 119°; Kp_{10}: 112° (L., PE.); Kp_{26}: 130—133° (GR., PR.); Kp_{17}: 120—121°; Kp_{15}: 116—117°; $Kp_{10,5}$: 108—109° (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1754); Kp_{12}: 108,5—109° (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1578); Kp_{11}: 113° (WIELAND, *A.* **431**, 38). D_4^{11}: 1,7047 (GR.-TR., S.); D_4^{20}: 1,702 (L., PE.). n_α^{11}: 1,6032, n_D^{11}: 1,6096, n_β^{11}: 1,6262 (GR.-TR., S.). Unlöslich in Wasser und verd. Säuren, mischbar mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (GR., PR.; L., PE.), auch mit Petroleum, Paraffinöl und Olivenöl (L., PE.). Beim Erwärmen in Abwesenheit von Katalysatoren entstehen [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin und Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin; in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Aluminium oder Eisen bilden sich außerdem Arsentrichlorid und Acetylen; beide Reaktionen sind umkehrbar (LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15** [1923], 293). Geht bei der Oxydation mit verd. Wasserstoffperoxyd (WIELAND, *A.* **431**, 39), mit warmer konzentrierter Salpetersäure (GREEN, PRICE *Soc.* **119**, 452) oder mit p-Toluolsulfonsäure-chloramid in Wasser (MANN, POPE, *Soc.* **121** 1757) in Bis-[β-chlor-vinyl]-arsinsäure über. Halogene werden unter Bildung additioneller Verbindungen aufgenommen; so entsteht mit Brom in Ligroin ein orangerotes Perbromid, das an der Luft Bromwasserstoffsäure abspaltet (M., P.). Wird durch starke Alkalilauge in Acetylen und arsenige Säure gespalten (W.; vgl. L., PE.). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung oder von alkoh. Natronlauge erhält man Bis-[(β.β'-dichlor-divinyl)-arsen]-oxyd (S. 992) (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2552); bei längerem Kochen mit starker alkoholischer Natronlauge werden alle Chloratome abgespalten (L., PE.). Leitet man Schwefel-

wasserstoff in die alkoh. Lösung, so entsteht Bis-[(β.β'-dichlor-divinyl)-arsen]-sulfid (s. u.) (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2553). Beim Stehenlassen mit Arsentrichlorid tritt eine violettrote Färbung auf (L., PE.; vgl. W., *A.* **431**, 36). Zeigt starke Reizwirkung auf die Augen (W.) und auf die Atmungsorgane (W.; GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 452; L., PE., *Ind. Eng. Chem.* **15**, 292) und zieht auf der Haut Blasen (GR., PR.; L., PE.). Über quantitative Bestimmung neben [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin, Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin und Arsentrichlorid auf Grund des Verhaltens gegen Alkalien vgl. BRINTON, zit. bei LEWIS, PERKINS, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 295.

Bis-[β-chlor-vinyl]-cyanarsin, Bis-[β-chlor-vinyl]-arsencyanid $(CHCl:CH)_2As\cdot CN$. *B.* Aus Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin und Kaliumcyanid in verd. Alkohol (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2553). Öl. Unlöslich in Wasser.

Bis-[(β.β'-dichlor-divinyl)-arsen]-oxyd $C_8H_8OCl_4As_2 = (CHCl:CH)_2As\cdot O\cdot As(CH:CHCl)_2$. *B.* Bei der Behandlung von Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin mit Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Natronlauge (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2552). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62—63°. Löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Tris-[β-chlor-vinyl]-arsinoxyd, β.β'.β''-Trichlor-trivinylarsinoxyd $C_6H_6OCl_3As = (CHCl:CH)_3AsO$. *B.* Aus Tris-[β-chlor-vinyl]-arsindibromid und der berechneten Menge Natronlauge (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1757). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol + Tetrachlorkohlenstoff). F: 154° (Zers.); löslich in Chloroform (M., P.). — Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin-dibromid $(CHCl:CH)_3AsBr_2$. *B.* Aus Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin und 1 Mol Brom in Ligroin unter Kühlung mit Kältemischung (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1757). Nadeln. F: 107°. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin entsteht als Nebenprodukt eine Substanz vom Schmelzpunkt 119°. Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in Chloroform-Lösung bilden sich Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin, Schwefel und Bromwasserstoff. — Mononitrat $C_6H_6Cl_3As(OH)\cdot NO_3$. *B.* Aus Tris-[β-chlor-vinyl]-arsin beim Erwärmen mit konzentrierter (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1757) oder verdünnter Salpetersäure (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2554). Krystalle (aus Wasser), Nadeln (aus Chloroform). F: 103° (M., P.; L., ST.). Löslich in heißem Wasser und in kaltem absolutem Alkohol (L., ST.).

Bis-[(β.β'-dichlor-divinyl)-arsen]-sulfid $C_8H_8Cl_4SAs_2 = (CHCl:CH)_2As\cdot S\cdot As(CH:CHCl)_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin in Alkohol (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2553). — Gelbbraunes viscoses Öl von penetrantem üblem Geruch und starker Reizwirkung auf die Schleimhäute. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Bis-[β-brom-vinyl]-hydroxyarsin, Bis-[β-brom-vinyl]-arsenhydroxyd $C_4H_5OBr_2As = (CHBr:CH)_2As\cdot OH$. — Bromid, Bis-[β-brom-vinyl]-bromarsin $(CHBr:CH)_2As\cdot Br$. *B.* Neben [β-Brom-vinyl]-arsendibromid und Tris-[β-brom-vinyl]-arsin bei der Einw. von Arsentribromid auf Acetylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2549; E. SCHMIDT, *Bl.* [4] **41**, 49). Kp_{16}: 155—165° (L., ST.).

Tris-[β-brom-vinyl]-arsinoxyd $C_6H_6OBr_3As = (CHBr:CH)_3AsO$. — Tris-[β-brom-vinyl]-arsin-dijodid $(CHBr:CH)_3AsI_2$. *B.* Aus Tris-[β-brom-vinyl]-arsin und Jod in Äther (E. SCHMIDT, *Bl.* [4] **41**, 50). Blutrote Krystalle. [HACKENTHAL]

3. Arsinigsäuren.

A. Arsinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Monoarsinigsäuren $C_nH_{2n+3}O_2As$.

1. Methanarsinigsäure, Methylarsinigsäure $CH_5O_2As = CH_3\cdot As(OH)_2$.

Methylarsinigsäure-anhydrid, Methylarsenoxyd $CH_3OAs = CH_3\cdot AsO$ (H 610; E I 576). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Kakodyloxyd mit Sauerstoff unter Wasser (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **185**, 70; *Bl.* [4] **41**, 1488). — Krystalle (aus Alkohol) (V., G.). Kp_{760}: ca. 275° (Zers.) (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 338; *C.* **1926** II, 2544). Flüchtigkeit: H. — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Äthylchlorid in alkoh. Kalilauge im geschlossenen Gefäß bei 100° das Kaliumsalz der Methyläthylarsinsäure (GUERBET, *C. r.* **182**, 639). —

Einw. auf die Tätigkeit von Hefe: MEIER, *Ar. Pth.* **122**, 138, 150; *C.* **1927** II, 1360. Physiologisches Verhalten: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530, 567, 569; *C.* **1921** III, 565; VOEGTLIN, THOMPSON, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **20**, 90, 93; *C.* **1923** I, 1195. Trypanocide Wirkung: V., TH.

Dimethylarsinsäure, Kakodylsäure $C_2H_7O_2As$ = $(CH_3)_2AsO \cdot OH$ (H 610; E I 576). *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Kakodyloxyd mit Sauerstoff unter Wasser (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **185**, 70; *Bl.* [4] **41**, 1487). Aus Kakodylchlorid und Wasserstoffperoxyd unter Kühlung (V., G., *C. r.* **184**, 1561; *Bl.* [4] **41**, 1323). Wird aus der Cadetschen Flüssigkeit durch Oxydation mit Natriumhypochlorit-Lösung, mit Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser in Aceton (GUINOT, *J. Pharm. Chim.* [7] **27**, 58, 60; *C.* **1923** III, 122) oder mit einer Aufschwemmung von frisch gefälltem Eisen(III)-oxydhydrat in Wasser (INVERNI, *Boll. chim.-farm.* **62**, 130; *C.* **1923** IV, 656) oder in geringerer Ausbeute durch elektrolytische Oxydation an Platinelektroden in schwefelsaurer Lösung (GUI.) erhalten. — Krystalle (aus Benzol oder aus Alkohol). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **174**, 1698. 100 g Alkohol lösen in der Siedehitze 82 g, bei 15° 19,5 g Kakodylsäure (GUI.). Thermische Analyse des Systems Kakodylsäure-Guajacol: ANGELETTI, *Giorn. Farm. Chim.* **76**, 168; *C.* **1927** II, 1346. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 30°: $5{,}66 \times 10^{-7}$ (aus p_H-Messungen) (MORTON, *Soc.* **1928**, 1408).

Wird in 33%iger Schwefelsäure durch Kaliumjodid bei schwachem Erwärmen zu Kakodyloxyd reduziert (GOLSE, *Bl. Trav. Pharm. Bordeaux* **67**, 86; *C.* **1929** II, 2230). Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure (VALEUR, GAILLIOT, *Bl.* [4] **41**, 1485), mit Natriumhypophosphit in bromwasserstoffsaurer Lösung (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1454) oder mit Schwefeldioxyd und Kaliumjodid in salzsaurer Lösung (BURROWS, TURNER, *Soc.* **117**, 1376) oder in schwefelsaurer Lösung (ROBERTS, T., BURY, *Soc.* **1926**, 1444) entstehen Kakodylhalogenide. — Reduktion von Natriumkakodylat zu Kakodyloxyd (bzw. Kakodyl) durch Bakterien und im tierischen Organismus: WAGEMANS, MEURICE, *Ber. Physiol.* **38**, 306; *C.* **1927** I, 1688. Physiologische Wirkung von Natriumkakodylat: BISSIRI, *Ber. Physiol.* **37**, 355; *C.* **1927** I, 1858; ORBACH, *Dtsch. med. Wschr.* **50**, 1373; *C.* **1925** I, 118; SIMON, *Ber. Physiol.* **40**, 598; *C.* **1927** II, 1733; TESTONI, BISSIRI, *Arch. Farmacol. sperim.* **40**, 269, 273; *C.* **1926** I, 2216. Beeinflussung der toxischen Wirkung des Natriumsalzes durch verminderten Luftdruck: ISELIN, *Ar. Pth.* **110**, 66, 68; *C.* **1926** II, 63. Über die Verteilung im Hundeorganismus nach intramuskulärer Injektion vgl. CARLES, BLANC, LEURET, *C. r. Soc. Biol.* **87**, 524; *C.* **1923** I, 118. Ausscheidung durch Darm und Galle nach subcutaner Injektion: KURODA, *Ar. Pth.* **120**, 334; *C.* **1927** I, 2844; durch Harn und Faeces nach intravenöser Injektion: MATHIEU, *C. r. Soc. Biol.* **87**, 171; *C.* **1922** III, 969. Giftwirkung der freien Säure und ihrer Alkalisalze auf Pflanzen: SWINGLE, MORRIS, BURKE, *J. agric. Res.* **24**, 517, 518, 524; *C.* **1925** I, 758.

Zur Bestimmung des Arsengehaltes in Kakodylsäure und Kakodylaten mineralisiert man mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure (POGGI, POLVERINI, *R. A. L.* [6] **4**, 316), mit konz. Schwefelsäure und Kaliumsulfat in Gegenwart von Stärke (GLYCART, *J. Assoc. agric. Chemists* **9**, 286; *C.* **1926** II, 2464) oder mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure (RUPP, SIEBLER, *Ar.* **1924**, 17) oder mit 30%igem Wasserstoffperoxd und konz. Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, *Apoth.-Ztg.* **44**, 528; *C.* **1929** II, 463) und bestimmt die entstandene Arsensäure gravimetrisch als Magnesiumammoniumarsenat (P., P.), jodometrisch (GL.; FR.) oder bromometrisch (R., S.). Verhalten des Eisen(III)-Salzes bei verschiedenen Mineralisierungs-Methoden: NOSKOWA, TERECHINA, *Ar.* **1928**, 601.

$AgC_2H_6O_2As$. *B.* Zur Bildung aus Kakodylsäure und feuchtem Silberoxyd nach BUNSEN (*A.* **46**, 1) vgl. ZAPPI, MANINI, *Bl.* [4] **45**, 154. Nadeln. — $AgC_2H_6O_2As + AgNO_3$. *B.* Aus Natriumkakodylat und Silbernitrat in Wasser bei 80° (Z., M., *Bl.* [4] **45**, 155). Schuppen. — $Bi(C_2H_6O_2As)_3 + 8H_2O$. Prismen oder Nadeln (aus Wasser) (E. MERCK, D. R. P. 403054; *C.* **1925** I, 440; *Frdl.* **14**, 1362). F: 82° (CLAUSMANN, *Bl.* [4] **33**, 448). Leicht löslich in Alkohol und Glycerin, unlöslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzin; 100 g Wasser lösen bei 12° 21 g (CL.). Verwendung zur Syphilisbehandlung: PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] **7**, 385, 386; *C.* **1928** II, 691. — $[(CH_3)_2AsO_2]_2UO_2$. *B.* Durch Fällen einer Uranylnitrat-Lösung mit Natriumkakodylat (ISNARD, *Bl. Sci. pharmacol.* **32**, 131; *C.* **1925** I, 2498). Amorphes grünliches Pulver. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Eisessig, löslich in verd. Salzsäure. Mit 1n- oder 0,1n-Alkali zersetzt es sich in Alkalikakodylat und Alkaliuranat. — $Fe(C_2H_6O_2As)_3$. *B.* Bei der Einw. von dialysiertem Eisenoxydhydrat auf Kakodylsäure (NOSKOWA, TERECHINA, *Ar.* **1928**, 600). Braun, amorph. Löslich in Methanol. Reinheitsprüfung des Eisen(III)-Salzes: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch. 5. Ausgabe [Berlin 1930], S. 167.

Dimethylorthoarsinsäure - monochlorid, basisches Kakodylsäurechlorid, Kakodylsäurechlorid - hydrat $C_2H_8O_2ClAs$ = $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$ (H 611, Z. 3 v. u.). *B.* Beim Hindurchsaugen von feuchter Luft durch eine äther. Lösung von Kakodylchlorid

(LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2997). — Geruchlose Nadeln. F: 85°. Löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Beim Umfällen aus alkoh. Lösung mit Äther erhält man ein bei 92° schmelzendes Produkt mit etwas niedrigerem Chlorgehalt.

Dimethylorthoarsinsäure-trichlorid, Dimethylarsentrichlorid, Kakodyltrichlorid $C_2H_6Cl_3As = (CH_3)_2AsCl_3$ (H 612, Z. 1 v. o.). *B.* Bei monatelangem Aufbewahren von Kakodylchlorid mit Eisen(III)-chlorid in absol. Äther (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2998). — Physiologische Wirkung: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 532; *C.* **1921** III, 565.

Polymeres Methylarsinigsäure-imid, polymeres Methylarsenimid $(CH_4NAs)_x = (CH_3 \cdot As:NH)_x$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol zu ca. 648 bestimmt (IPATJEW, RASUWAJEW, STROMSKI, *B.* **62**, 603; Ж. **61**, 8). — *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Methyldichlorarsin in Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß (I., R., ST., *B.* **62**, 602; Ж. **61**, 8). — Schwach, aber unangenehm riechende Krystalle (aus Benzol oder Petroläther). F: 205°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und kaltem Eisessig schwer löslich in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Petroläther sowie in heißer Schwefelsäure. — An der Luft nicht beständig (Bildung von Methylarsenoxyd?). Löslich in Wasser unter Hydrolyse. Wird von Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge zu Methylarsonsäure oxydiert. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Äther entsteht Methyldichlorarsin.

Methylthioarsinigsäure-anhydrid, Methylarsensulfid $CH_3SAs = CH_3 \cdot AsS$ (H 612). Physiologische Wirkung: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530; *C.* **1921** III, 565.

2. Äthanarsinigsäure, Äthylarsinigsäure $C_2H_7O_2As = C_2H_5 \cdot As(OH)_2$.

Äthylarsinigsäure-anhydrid, Äthylarsenoxyd $C_2H_5OAs = C_2H_5 \cdot AsO$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von wäßr. Alkali auf Diäthylchlorarsin (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, BUCZWINSKI, KWAPISZEWSKI, *Roczniki Chem.* **8**, 430; *C.* **1929** I, 502). Beim Kochen von Äthyldichlorarsin mit Kaliumcarbonat und etwas Wasser in Benzol unter Einleiten von Kohlendioxyd (STEINKOPF, MIEG, *B.* **53**, 1014) oder von Äthyldijodarsin mit Calciumchlorid und Natriumcarbonat in Benzol (MCKENZIE, WOOD, *Soc.* **117**, 408). — Bernsteingelbes Öl. Kp_{166}: 216° (HERBST, *Koll. Beih.* **23**, 338; *C.* **1926** II, 2544); Kp_{13}: 170—170,5° (G.-T., SIKORSKI, *Bl.* [4] **41**, 1575); Kp_{10}: 158° (ST., M.). Flüchtigkeit: H. $D_4^{11,5}$: 1,8019 (G.-T., S.). $n_\alpha^{11,5}$: 1,5766; $n_D^{11,5}$: 1,5821; $n_\beta^{11,5}$: 1,5956; $n_\gamma^{11,5}$: 1,6078 (G.-T., S.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton (ST., M.); löslich in überschüssigem Alkali, unlöslich in Wasser (VOEGTLIN, SMITH, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **16**, 457; *C.* **1921** I, 467). — Oxydiert sich an der Luft rasch unter Abscheidung farbloser Krystalle (ST., M.). Gibt mit konz. Salzsäure im Chlorwasserstoff-Strom in der Kälte Äthyldichlorarsin (McK., W.). Liefert mit Phenylarsin in Methanol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre bei Zimmertemperatur Äthanarsenobenzol $C_2H_5 \cdot As:As \cdot C_6H_5$ (ST., SCHMIDT, SMIE, *B.* **59**, 1468). Äthanarsenobenzol entsteht ferner bei der Reduktion eines Gemisches von Phenylarsenoxyd und Äthylarsenoxyd in Alkohol mit phosphoriger Säure bei 75° (ST., SCH., SMIE). — Physiologische Wirkung: FLURY, *Z. exp. Med.* **13**, 530, 567, 569; *C.* **1921** III, 565; V., SM. Trypanocide Wirkung: V., SM.

Methyläthylarsinsäure $C_3H_9O_2As = (CH_3)(C_2H_5)AsO \cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von Methylarsenoxyd mit 1 Mol Äthylchlorid in alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100°; man erhält die freie Säure durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoh. Lösung (GUERBET, *C. r.* **182**, 639). — Unangenehm riechende, hygroskopische Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Äther. — Ist gegenüber Phenolphthalein eine einbasische Säure. Wird von phosphoriger Säure wahrscheinlich zu Methyläthylarsenoxyd, von unterphosphoriger Säure zu Arsentrioxyd reduziert. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — Riecht stark und unangenehm; erzeugt Kopfschmerzen. — Natriumsalz. Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Kaliumsalz. Gleicht dem Natriumsalz.

Diäthylarsinsäure, Diäthylarsinigsäure $C_4H_{11}O_2As = (C_2H_5)_2AsO \cdot OH$ (H 612). *B.* Aus Äthyldichlorarsin durch mehrstündiges Kochen mit Äthylbromid und 10n-Natronlauge (QUICK, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 811). Aus Diäthylarsenjodid durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Suspension unter starker Kühlung (WIGREN, *A.* **437**, 292). — Nadeln (aus Aceton), Plättchen (aus Alkohol). F: 133—134° (korr.) (W.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther (W.). Scheinbare elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°: k_s: $3,0 \times 10^{-7}$ (mit Hilfe von Indikatoren bestimmt); k_b: $3,7 \times 10^{-12}$ (aus der Geschwindigkeit der Methylacetat-Verseifung) (W.). — $C_4H_{11}O_2As + HNO_3$. *B.* Bei der Behandlung von Diäthyljodarsin und ähnlichen Verbindungen mit Salpetersäure (WIGREN, *A.* **437**, 293). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72° (W.). — $AgC_4H_{10}O_2As$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (W.). Wird durch Licht und Wärme zersetzt.

3. Propan-arsinigsäure-(1), Propylarsinigsäure $C_3H_9O_2As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(OH)_2$.

Propylarsinigsäure-anhydrid, Propylarsenoxyd $C_3H_7OAs = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Propyldijodarsin in Benzol mit calcinierter Soda in Kohlendioxyd-Atmosphäre (STEINKOPF, DUDEK, SCHMIDT, *B.* **61**, 1916). — Gelbliches Öl. Erstarrt noch nicht bei —20°. Kp_1: 142—145°.

Methylpropylarsinsäure $C_4H_{11}O_2As = (CH_3)(C_2H_5 \cdot CH_2)AsO \cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Methylarsenoxyd und 1 Mol Propylchlorid in alkoh. Kalilauge bei 100° (GUERBET, *C. r.* **182**, 639).

4. Butan-arsinigsäure-(1), Butylarsinigsäure $C_4H_{11}O_2As = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot As(OH)_2$.

Butylarsinigsäure-anhydrid, Butylarsenoxyd $C_4H_9OAs = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot AsO$. *B.* Aus Butyldichlorarsin durch Einw. von Natriumcarbonat-Lösung oder Kaliumcarbonat-Lösung (TIFFENEAU, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 441; *C.* **1923** I, 508). — Wachsartige Masse. Ist nicht ohne Zersetzung destillierbar. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Wasserstoffperoxyd Butylarsonsäure.

Propylbutylarsinsäure $C_7H_{17}O_2As = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(CH_3 \cdot [CH_2]_3)AsO \cdot OH$. *B.* Aus Butyldichlorarsin durch mehrstündiges Kochen mit Propylbromid und 10n-Natronlauge (QUICK, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 812). — Krystalle (aus Wasser). F: 127—128°.

Dibutylarsinsäure $C_8H_{19}O_2As = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2AsO \cdot OH$. *B.* Aus Butyldichlorarsin durch mehrstündiges Kochen mit Butylbromid und 10n-Natronlauge (QUICK, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 812). — Krystalle (aus Wasser). F: 137—138°. — $CuC_8H_{18}O_2As$. Hellblauer Niederschlag.

2. Monoarsinigsäuren $C_nH_{2n+1}O_2As$.

Äthylenarsinigsäure, Vinylarsinigsäure $C_2H_5O_2As = CH_2{:}CH \cdot As(OH)_2$.

[β-Chlor-vinylarsinigsäure]-anhydrid, β-Chlor-vinylarsenoxyd $C_2H_2OClAs = CHCl{:}CH \cdot AsO$. *B.* Aus [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin und verd. Ammoniak unter Kühlung (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2550). — Krystallines Pulver. F: 143° bei langsamem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, schwer in Xylol und heißem Alkohol. — Giftwirkung für Raupen: BRINLEY, *J. agric. Res.* **33**, 179; *C.* **1926** II, 2107.

Bis-[β-chlor-vinyl]-arsinsäure, β.β'-Dichlor-divinylarsinsäure $C_4H_5O_2Cl_2As = (CHCl{:}CH)_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin mit verd. Wasserstoffperoxyd (WIELAND, *A.* **431**, 39) oder mit verd. Salpetersäure unter Kühlung (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2552). Das Nitrat entsteht beim Erwärmen von Bis-[β-chlor-vinyl]-chlorarsin mit einem Volumteil konz. Salpetersäure (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1756; vgl. a. GREEN, PRICE, *Soc.* **119**, 452). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff + Benzol), Prismen (aus Wasser). F: 120° (M., P.), 122° (W.). — $C_4H_5O_2Cl_2As + HNO_3$. Nadeln (aus Chloroform). F: 99° (M., P.). — $NaC_4H_4O_2Cl_2As + 4H_2O$. Tafeln (aus wäßr. Alkohol). F: 70° (M., P.). — $KC_4H_4O_2Cl_2As$. Hygroskopisches Pulver. F: 158° (Zers.) (M., P.). — $KC_4H_4O_2Cl_2As + 4H_2O$. Tafeln (aus wäßr. Alkohol). F: 49° (M., P.).

[β-Chlor-vinyl]-thioarsinigsäure-anhydrid, β-Chlor-vinylarsensulfid $C_2H_2ClSAs = CHCl{:}CH \cdot AsS$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin in Tetrachlorkohlenstoff (MANN, POPE, *Soc.* **121**, 1756) oder in Alkohol (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2551). — Klare, bernsteinfarbene, plastische Masse von ätzendem, Übelkeit erregendem, der Haut lange anhaftendem Geruch. Auch im Hochvakuum nicht destillierbar. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[β-Chlor-vinyl]-hydroxyrhodanarsin $C_3H_3ONClSAs = CHCl{:}CH \cdot As(OH) \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin mit Kaliumrhodanid in Alkohol (LEWIS, STIEGLER, *Am. Soc.* **47**, 2552). — Wasserlösliches, an der Luft wenig haltbares Öl.

B. Arsinigsäuren der Oxy-Verbindungen.

[1-Oxy-äthan-arsinigsäure-(2)]-anhydrid, [β-Oxy-äthylarsinigsäure]-anhydrid, β-Oxy-äthylarsenoxyd $C_2H_5O_2As = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO$. *B.* Durch Einw. von Äthylenchlorhydrin auf Trinatriumarsenit und Reduktion des entstandenen Produkts mit Schwefeldioxyd (SCHERLIN, EPSTEIN, *B.* **61**, 1823; Ж. **60**, 1489; W. W. NEKRASSOW, A. S. NEKRASSOW,

B. **61**, 1816, 1820; Ж. **61**, 76). — Dickes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren (N., N.). D: ca. 2,0 (N., N.). Löslich in Wasser, Äther und Chloroform (N., N.). — Liefert in Chloroform-Lösung mit Chlorwasserstoff [β-Oxy-äthyl]-dichlorarsin (SCH., E.), mit Phosphortrichlorid [β-Chlor-äthyl]-dichlorarsin (N., N.).

γ-Oxy-propylarsinigsäure-bis-[γ-dichlorarsino-propylester] $C_9H_{19}O_3Cl_4As_3$ = $HO\cdot[CH_2]_3\cdot As(O\cdot[CH_2]_3\cdot AsCl_2)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von γ-Oxy-propylarsonsäure mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von wenig Kaliumjodid in konz. Salzsäure unterhalb 40° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2428, 2440). — $Kp_{0,16}$: 35°. — Gibt mit Thionylchlorid bei 0° [γ-Chlor-propyl]-dichlorarsin.

C. Arsinigsäuren der Carbonsäuren.

13 (oder 12) - Chlor - 12 (oder 13) - arsenoso - heneikosen - (12) - carbonsäure - (1), „Chlor-arsenoso-behenolsäure" $C_{22}H_{40}O_3ClAs$ = $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot C(AsO):CCl\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CCl:C(AsO)\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO_2H$ (vgl. E I **2**, 214, Z. 8 v. u.). — Strontiumsalz (Elarson). Therapeutische Wirkung: BERRI, GASTRALDI, *Pharm. Ber.* **3**, 38; *C.* **1928** I, 2269; vgl. a. DYSON, *Chem. Age London* **13** [1925], 87. Ausscheidung durch Darm und Galle nach subcutaner Injektion: KURODA, *Ar. Pth.* **120**, 335; *C.* **1927** I, 2844.

D. Arsinigsäuren der Amine.

Trimethyl - [β - arsenoso - äthyl] - ammoniumhydroxyd $C_5H_{14}O_2NAs$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot AsO$. *B.* Aus Trimethyl-[β-dichlorarsino-äthyl]-ammoniumchlorid (S. 987) und alkoh. Natronlauge (RENSHAW, WARE, *Am. Soc.* **47**, 2992). — Cremefarbene, hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 194° (korr.). — Chlorid $C_5H_{13}ONAs\cdot Cl$. Physiologische Wirkung: MYERS, zit. bei R., W., *Am. Soc.* **47**, 2992 Anm. [GOTTFRIED]

4. Arsonsäuren.

A. Arsonsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n+3}O_3As$.

1. Methanarsonsäure, Methylarsonsäure $CH_5O_3As = CH_3\cdot AsO(OH)_2$ (H 613; E I 577). *B.* Zur Bildung aus Trinatriumarsenit und Methyljodid vgl. QUICK, ADAMS, *Am. Soc.* **44**, 809. Aus Trinatriumarsenit beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Wasser unter Kühlung (LESSER, GAD, D. R. P. 404589; *C.* **1925** I, 1527; *Frdl.* **14**, 1337) oder mit p-Toluolsulfonsäure-methylester in Wasser bei 100° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2438). Aus polymerem Methylarsenimid bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in verd. Natronlauge (IPATJEW, RASUWAJEW, STROMSKI, *B.* **62**, 603; Ж. **61**, 10). — *Darst.* Technische Darstellung des Dinatriumsalzes aus Trinatriumarsenit und Methyljodid: TAVERNARI, *Boll. chim.-farm.* **64**, 609; *C.* **1926** I, 2321. — F: 160—161° (I., R., STR.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung in umkehrbarer Reaktion Methyldijodarsin und Jod; die Reaktion kann zum Nachweis von Methylarsonsäure bzw. Arrhenal (s. u.) und zur Unterscheidung von Kakodylsäure dienen (GOLSE, *Bl. Trav. Pharm. Bordeaux* **67**, 85; *C.* **1929** II, 2230). — Physiologisches Verhalten von Salzen der Methylarsonsäure: V. FISCHL, H. SCHLOSSBERGER, Handbuch der Chemotherapie [Leipzig 1934], S. 375, 378; Sächsisches Serumwerk A. G., D. R. P. 394851; *C.* **1924** II, 1133; *Frdl.* **14**, 1338; TESTONI, CASTAGNA, *Arch. Farmacol. sperim.* **40**, 257; *C.* **1926** I, 2216; BRINLEY, *J. agric. Res.* **33**, 180, 182; *C.* **1926** II, 2107.

Dinatriumsalz, „Arrhenal". Magnetische Susceptibilität eines Dinatriumsalzes mit 1 H_2O: PASCAL, *C. r.* **174**, 1698. — $Ca(CH_4O_3As)_2$. Leicht löslich in Wasser (Sächsisches Serumwerk A.G., D. R. P. **394851**; *C.* **1924** II, 1133; *Frdl.* **14**, 1338). — $PbCH_3O_3As + H_2O$ (ENGLUND, *J. pr.* [2] **120**, 182). — $Bi_2(CH_3O_3As)_3$. Amorph. Unlöslich in Methanol, Alkohol und Äther (PICON, *J. Pharm. Chim.* [8] **5**, 7; *C.* **1927** I, 2537). Geht bei der Einw. von siedendem Wasser in das Salz $BiOCH_4O_3As$ über. — $UO_2CH_3O_3As + 1^1/_2\, H_2O$. Gelb

(Weil, Rosenblumowna, *Sprawozd. Inst. farm.* **24**, Nr. 1; *C.* **1929** II, 2222). — Eisen(II)-Salz: Tavernari, *Boll. chim.-farm.* **64**, 612; *C.* **1926** I, 2321.

Methylarsenik („Arsenmethyl", „Arsenomethan") $C_4H_{12}As_4$ (H 614; E I 577). Wird von Steinkopf, Schmidt, Smie (*B.* **59**, 1463) auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen als cyclisches Pentamethylpentarsin (S. 1003) formuliert.

Diglykolester der Methylarsonsäure $C_5H_{11}O_4As$ s. S. 999.

Methyldithioarsonsäure - anhydrid, Methylarsendisulfid $CH_3S_2As = CH_3 \cdot AsS_2$ (H 614). $Kp_{ca. 0,6}$: 134° (Herbst, *Koll. Beih.* **23** [1926/1927], 338). Giftigkeit: Flury, *Z. exp. Med.* **13** [1921], 530.

2. Äthanarsonsäure, Äthylarsonsäure $C_2H_7O_3As = C_2H_5 \cdot AsO(OH)_2$ (H 614). *B.* Zur Bildung aus Trinatriumarsenit und Äthylhalogenid vgl. Valeur, Delaby, *Bl.* [4] **27**, 366; Quick, Adams, *Am. Soc.* **44**, 810. — Giftigkeit für Kaninchen: Nichols, *Ber. Physiol.* **8**, 506; *C.* **1921** III, 1254; für Raupen: Brinley, *J. agric. Res.* **33**, 180, 182; *C.* **1926** II, 2107.

2 - Chlor - äthan - arsonsäure - (1), β-Chlor-äthylarsonsäure $C_2H_6O_3ClAs = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus [β-Chlor-äthyl]-dichlorarsin durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Wasser (Scherlin, Epstein, *B.* **61**, 1824; Ж. **60**, 1491; W. W. Nekrassow, A. S. Nekrassow, *B.* **61**, 1821; Ж. **61**, 78) oder mit Chlor in Wasser unterhalb 50° (Gough, King, *Soc.* **1928**, 2434). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol); Tafeln oder sich fettig anfühlende Schuppen (aus Aceton). F: 133° (N., N.), 134° (Sch., E.), 134—135° (G., K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff (Sch., E.; N., N.). — Zerfällt bei der Einw. von überschüssiger Alkalilauge unter Bildung von Äthylen (G., K., *Soc.* **1928**, 2428). Mit wäßr. Lösungen von Ammoniak oder starken organischen Basen im Überschuß entsteht ebenfalls Äthylen; dagegen liefert Behandeln mit wäßr. Ammoniak bzw. Methylamin in gegen Lackmus neutral gehaltener Lösung Triäthylamin-β.β'.β''-triarsonsäure bzw. Methyldiäthylamin-β.β'-diarsonsäure (G., K.). Mit Dimethylamin entstehen in neutraler wäßriger Lösung β-Dimethylamino-äthylarsonsäure und Dimethyl-bis-[β-arsono-äthyl]-ammoniumchlorid (G., K.). — Giftigkeit für Mäuse: G., K. — Läßt sich mit Methylorange als einbasische, mit Phenolphthalein als zweibasische Säure unscharf titrieren (N., N., *B.* **61**, 1817).

3. Propan-arsonsäure-(1), Propylarsonsäure $C_3H_9O_3As = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$ (H 615). *B.* Aus Trinatriumarsenit und Propylbromid in Wasser (Quick, Adams, *Am. Soc.* **44**, 810). — Tafeln (aus Wasser). F: 126—127°. — Beim Erwärmen mit Natriumhypophosphit in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht cyclisches Pentapropylpentarsin (S. **1003**) (Steinkopf, Dudek, *B.* **61**, 1909).

3-Chlor-propan-arsonsäure-(1), γ-Chlor-propylarsonsäure $C_3H_8O_3ClAs = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von [γ-Chlor-propyl]-dichlorarsin (Gough, King, *Soc.* **1928**, 2439). — Tafeln (aus Wasser). F: 146—148°. Giftigkeit für Mäuse: G., K. — Calciumsalz. Krystalle. — Bariumsalz. Krystalle.

4. Butan-arsonsäure-(1), Butylarsonsäure $C_4H_{11}O_3As = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Trinatriumarsenit und Butylbromid in Wasser (Quick, Adams, *Am. Soc.* **44**, 810). Aus Butyldichlorarsin bei der Oxydation mit Salpetersäure (Tiffeneau, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 441; *C.* **1923** I, 508) oder mit dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids in wäßr. Aceton (Burton, Gibson, *Soc.* **125**, 2276). Aus Butylarsenoxyd beim Behandeln mit Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd (T.). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 159° bis 160° (Qu., A.), 160° (B., G.), 158° (T.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (T.; B., G.). — Gibt mit Magnesiamixtur ein unlösliches Magnesiumsalz (Qu., A.).

2. Monoarsonsäuren $C_nH_{2n+1}O_3As$.

1. Äthylenarsonsäure, Vinylarsonsäure $C_2H_5O_3As = CH_2{:}CH \cdot AsO(OH)_2$.

β - Chlor - äthylen-α-arsonsäure, β - Chlor - vinylarsonsäure $C_2H_4O_3ClAs = CHCl{:}CH \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Bei der Oxydation von [β-Chlor-vinyl]-dichlorarsin mit Wasserstoffperoxyd (Wieland, *A.* **431**, 38) oder Salpetersäure (Mann, Pope, *Soc.* **121**, 1755; Lewis, Stiegler, *Am. Soc.* **47**, 2550). Aus β-Chlor-vinylarsenoxyd bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (L., St.). — Tafeln (aus wäßr. Lösung) oder Nadeln (aus Aceton + Tetrachlorkohlenstoff). Rhombisch (L., St.). F: 129° (Wie.), 130° (M., P.; L., St.), 131° (Hörlein,

Arch. Dermatol. **130** [1921], 337). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Ligroin (Hö.; Wie.; L., St.). — Geht im Vakuum bei 110—115° in [β-Chlor-vinyl]arsendioxyd über (M., P.). Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger Alkalilauge Acetylen, Alkalichlorid und Alkaliarsenat (Wie.). — Giftigkeit für Hunde und Kaninchen: H. — Ist gegen Methylorange als einbasische, gegen Phenolphthalein unscharf als zweibasische Säure titrierbar (Wie.). Gibt mit Magnesiamixtur keine Fällung (Wie.). — $NH_4C_2H_3O_3ClAs$. Tafeln oder Nadeln. F: 163° (Zers.) (M., P.). — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (H.). — $Ag_2C_2H_2O_3ClAs$ (bei 70°). Cremefarbene Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in verd. Salpetersäure und Ammoniak (L., St.). Zersetzt sich heftig beim Erhitzen.

[β-Chlor-vinyl]-arsendioxyd $C_2H_2O_2ClAs$ = CHCl:CH·AsO_2. *B.* Aus β-Chlorvinylarsonsäure beim Erhitzen im Vakuum auf 110—115° (Mann, Pope, *Soc.* **121**, 1755). — Hygroskopisches Pulver. Zersetzt sich stürmisch bei 242°. Geht sehr leicht in β-Chlorvinylarsonsäure über.

β-Brom-äthylen-α-arsonsäure, β-Brom-vinylarsonsäure $C_2H_4O_3BrAs$ = CHBr:CH·AsO(OH)$_2$. *B.* Bei der Oxydation von [β-Brom-vinyl]-dibromarsin mit Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure (Lewis, Stiegler, *Am. Soc.* **47**, 2549). — Krystalle. F: 143°.

2. Propen-(1)-arsonsäure-(3), Allylarsonsäure $C_3H_7O_3As$ = CH_2:CH·CH_2·AsO(OH)$_2$. *B.* Aus Trinatriumarsenit und Allylchlorid oder Allylbromid in Wasser oder verd. Natronlauge (Quick, Adams, *Am. Soc.* **44**, 810; Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 450022; *Frdl.* **15**, 1564). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 128—129° (Qu., A.), 129—130° (Ho.-La R.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (Ho.-La R.). — Wird durch siedende Mineralsäuren unter Rückbildung von Arsen(III)-oxyd zersetzt (Ho.-La R.). — Giftigkeit für Kaninchen, Ratten und Mäuse: Ritz, *Dtsch. med. Wschr.* **53**, 2082; *C.* **1928** I, 545; Katzenelbogen, *Ber. Physiol.* **15**, 159; *C.* **1923** I, 173. — $NaC_3H_6O_3As$ + aq („Arsylen"). Blättchen (aus verd. Alkohol) (Ho.-La R.). Schmilzt teilweise bei 87—88°. Schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol. Reagiert annähernd neutral. — Dinatriumsalz. Ist sehr hygroskopisch; reagiert alkalisch (Ho.-La R.).

3. Hepten-(1)-arsonsäure-(1) $C_7H_{15}O_3As$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CH:CH·AsO(OH)$_2$.

2-Chlor-hepten-(1)-arsonsäure-(1), „Heptinchlorarsinsäure" $C_7H_{14}O_3ClAs$ = CH_3·[CH_2]$_4$·CCl:CH·AsO(OH)$_2$ (E I 577). Durch Behandeln mit Alkalien läßt sich das Arsen quantitativ abspalten (Hörlein, *Arch. Dermatol.* **130**, 338; *C.* **1921** III, 243). — Giftigkeit für Hunde, Kaninchen und Mäuse: H.; Testoni, *Ber. Physiol.* **40**, 739; *C.* **1927** II, 1981. — Die 1%ige, isotonische Lösung des Ammoniumsalzes kommt unter dem Namen „Solarson" in den Handel (H.).

B. Oxy-arsonsäuren.

Äthanol-(1)-arsonsäure-(2), 2-Oxy-äthan-arsonsäure-(1), β-Oxy-äthylarsonsäure $C_2H_7O_4As$ = HO·CH_2·CH_2·AsO(OH)$_2$. *B.* Aus Äthylenchlorhydrin und Trinatriumarsenit in Wasser (Edee, *Am. Soc.* **50**, 1396; Gough, King, *Soc.* **1928**, 2432; vgl. Quick, Adams, *Am. Soc.* **44**, 811; W. Nekrassow, A. Nekrassow, *B.* **61**, 1816, 1820; Scheblin, Epstein, *B.* **61**, 1821, 1823; Ж. **60**, 1489). — Tafeln. Enthält nach langem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1H_2O; wird im Vakuum bei 80° wasserfrei und ist dann sehr hygroskopisch (Edee). F: 157—159° (Edee). — Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von β-Oxy-äthylarsonsäure und 4-Oxy-phenylarsonsäure mit unterphosphoriger Säure unter Kühlung entsteht β-[4-Oxy-benzolarseno]-äthylalkohol (Syst. Nr. 2329); mit 4-Amino-phenylarsonsäure bildet sich analog β-[4-Amino-benzolarseno]-äthylalkohol (Edee). — $CaC_2H_5O_4As$ + H_2O. Blättchen. Schwer löslich (G., K.).

Propanol-(1)-arsonsäure-(3), 3-Oxy-propan-arsonsäure-(1), γ-Oxy-propylarsonsäure $C_3H_9O_4As$ = HO·[CH_2]$_3$·AsO(OH)$_2$. *B.* Aus Trimethylenchlorhydrin und Trinatriumarsenit in Wasser bei 50—60° (Gough, King, *Soc.* **1928**, 3439). — Liefert beim Behandeln mit Schwefeldioxyd in konz. salzsaurer Lösung in Gegenwart von wenig Kaliumjodid unterhalb 40° γ-Oxy-propylarsinigsäure-bis-[γ-dichlorarsino-propylester] (S. 996) und andere Produkte (G., K., *Soc.* **1928**, 2428, 2440). — $CaC_3H_7O_4As$. Krystalle.

Propanol-(2)-diarsonsäure-(1.3), 2-Oxy-propan-diarsonsäure-(1.3) $C_3H_{10}O_7As_2$ = HO·CH[CH_2·AsO(OH)$_2$]$_2$. *B.* Aus 1.3-Dichlor-propanol-(2) und Trinatriumarsenit (Patta, *Bolletino Società medicochirurg. Pavia* **37**, Heft 6; *C.* **1926** I, 3081). — Pulver. Zersetzt sich bei ca. 175°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Giftigkeit: P.

C. Arsonsäuren der Carbonsäuren.

1. Arsonsäuren der Monocarbonsäuren.

1. Arsonsäuren der Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$.

Methan-carbonsäure-arsonsäure, Arsonoessigsäure $C_2H_5O_5As = (HO)_2OAs \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* und *Darst.* Aus Trinatriumarsenit und chloressigsaurem Natrium in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (Palmer, *Am. Soc.* **45**, 3026; *Org. Synth.* Coll. Vol. I [1932], S. 66; deutsche Ausgabe, S. 65; Ramberg, Öhman, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 119; *C.* **1924** II, 1077; Bayer & Co., D.R.P. 401993; *Frdl.* **14**, 1339). — Krystalle (aus Wasser oder Eisessig). F: 152° (B. & Co.), 152° (Zers.) (P.); schmilzt zwischen 142° und 150° (Zers.) je nach der Schnelligkeit des Erhitzens (R., Ö.). 100 g Wasser lösen bei 18° 66 g (R., Ö.); 99%ige Essigsäure löst bei 25° 0,0305 Mol/l (Englund, *J. pr.* [2] **122**, 123); sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Eisessig, fast unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester und Ligroin (P.; B. & Co.). Elektrolytische Dissoziationskonstanten: E., *J. pr.* [2] **122**, 121.

Liefert beim Behandeln mit Natriumhypophosphit in schwefelsaurer Lösung je nach den Versuchsbedingungen Arsenoessigsäure oder Tetraarsenoessigsäure (Palmer, *Am. Soc.* **45**, 3027, 3028). Bei gemeinsamer Reduktion von Arsonoessigsäure und Arylarsonsäuren oder substituierten Arylarsonsäuren in salzsaurer Lösung mit Zinn(II)-chlorid in Gegenwart von wenig Kaliumjodid, sowie mit Natriumhypophosphit allein oder in Gegenwart von Arsen(III)-chlorid oder Pyridin entstehen je nach den Versuchsbedingungen Verbindungen vom Typus $R \cdot As{:}As \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, $R \cdot As{:}As \cdot As{:}As \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $R \cdot As{:}As \cdot As{:}As \cdot As{:}As \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (P., Edee, *Am. Soc.* **49**, 998). Gibt mit Phosphortrichlorid in Chloroform unter Kühlung Dichlorarsino-essigsäure (Steinkopf, Schmidt, *B.* **61**, 677). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung bilden sich Kohlendioxyd und andere Produkte; in mineralsaurer Lösung entsteht außerdem Arsen(III)-oxyd (Ramberg, Öhman, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 121; *C.* **1924** II, 1077). Liefert mit Glykol beim Erwärmen in Methanol die Verbindung $C_6H_{11}O_6As$ (s. u.), beim Erwärmen auf ca. 100° die Verbindung $C_{14}H_{24}O_{12}As_2$ (s. u.), beim Erhitzen auf 130—140° die Verbindung $C_5H_{11}O_4As$ (s. u.) und Methylarsonsäure (Englund, *J. pr.* [2] **120**, 181; vgl. E., *J. pr.* [2] **122**, 121); reagiert analog mit Pinakon unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_{27}O_6As$ (s. u.) (E., *J. pr.* [2] **120**, 183), mit Brenzcatechin unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_{11}O_6As$ (s. bei Brenzcatechin, Syst. Nr. 553) (E., *B.* **59**, 2669) und mit Weinsäure unter Bildung der Verbindung $C_6H_7O_9As$ (S. 1000), aber nicht mit Mesoweinsäure (E., *J. pr.* [2] **120**, 183, 184). Zur Einw. mehrwertiger Alkohole und Phenole vgl. a. E., *J. pr.* [2] **122**, 121; **124**, 191; *Svensk kem. Tidskr.* **40**, 278; *C.* **1929** I, 643. — Das Trinatriumsalz wirkt nicht auf Trypanosomen und ist verhältnismäßig ungiftig (Barbour, Ridout, Claydon, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 54; *C.* **1925** II, 1294). — Ist mit Alizarin als Indikator als zweibasische, mit Chrysoin als dreibasische Säure titrierbar (Ramberg, Öhman, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 121).

$NaC_2H_4O_5As + H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Ramberg, Öhman, *Svensk kem. Tidskr.* **36** [1924], 122). Das Krystallwasser wird im Vakuum über Phosphorpentoxyd sehr langsam abgegeben. — $Na_2C_2H_3O_5As + H_2O$. Leicht lösliche Krystalle (R., Ö.). Das Krystallwasser wird über konz. Schwefelsäure nicht abgegeben. — $Na_3C_2H_2O_5As$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert alkalisch auf Lackmus (Palmer, *Am. Soc.* **45**, 3026). — $Ag_3C_2H_2O_5As$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser (R., Ö.). Verpufft beim Erhitzen. — $BaC_2H_3O_5As + 3H_2O$. Blättchen (R., Ö.). — $Ba_3(C_2H_2O_5As)_2 + 6{,}5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (P.). — $Pb_3(C_2H_2O_5As)_2$. Nicht rein erhalten. Krystalle. Löslich in verd. Salpetersäure, fast unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure (R., Ö.).

Verbindung $C_6H_{11}O_6As = (C_2H_4O_2)_2As \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ („Diglykolarsonoessigsäure"). *B.* Beim Erwärmen von Arsonoessigsäure mit Glykol in Methanol (Englund, *J. pr.* [2] **120**, 181; vgl. E., *J. pr.* [2] **122**, 121). — Krystalle. F: 142°. Löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Wird durch Wasser sofort hydrolysiert. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_{11}O_6As$. Krystalle (aus Methanol).

Verbindung $C_{14}H_{24}O_{12}As_2 = [(C_2H_4O_2)_2As \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2-]_2$ („Glykol-bis-diglykolarsonoessigsäure-ester"). *B.* In geringer Menge bei kurzem Erwärmen von Arsonoessigsäure mit Glykol auf ca. 100° (Englund, *J. pr.* [2] **120**, 182). — Krystalle. F: 130° (Zers.).

Verbindung $C_5H_{11}O_4As = CH_3 \cdot As(C_2H_4O_2)_2$ („Diglykolester der Methylarsonsäure"). *B.* Beim Erhitzen von Arsonoessigsäure mit Glykol auf 130—140° (Englund, *J. pr.* [2] **120**, 182; vgl. E., *J. pr.* [2] **122**, 121, 122). — Schuppen, die an der Luft kakodylartig riechen. Kp_{15}: 135—136°. — Wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

Verbindung $C_{14}H_{27}O_6As = (C_6H_{12}O_2)_2As \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ („Dipinakonarsonoessigsäure"). *B.* Aus Pinakon und Arsonoessigsäure in Alkohol (Englund, *J. pr.* [2] **120**, 183; vgl. E., *J. pr.* [2] **122**, 121). — F: 188° (Zers.). — Wird durch Wasser schnell hydrolysiert.

Verbindung $C_6H_7O_9As = (C_4H_4O_6)OAs\cdot CH_2\cdot CO_2H$ („d-Weinsäure-arsonoessigsäure"). *B.* Aus Arsonoessigsäure und d-Weinsäure in siedendem Eisessig (ENGLUND, *J. pr.* [2] **120**, 183; vgl. E., *J. pr.* [2] **122**, 121). — Krystalle. Verkohlt oberhalb 250° ohne zu schmelzen. — Wird durch Wasser zersetzt.

Arsonoessigsäure-monomethylester, [Carbomethoxy-methyl]-arsonsäure $C_3H_7O_5As = (HO)_2OAs\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Arsonoessigsäure und methylalkoholischer Schwefelsäure anfangs bei Zimmertemperatur, später bei 50° (RAMBERG, ÖHMAN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 123; *C.* **1924** II, 1077). — Nadeln (aus Wasser). F: 127°; der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol, fast unlöslich in Äther. — Über die Verseifungsgeschwindigkeit in Wasser bei 100° vgl. R., Ö. Liefert beim Erwärmen mit Brenzcatechin in Eisessig die Verbindung $C_{15}H_{13}O_8As$ (s. bei Brenzcatechin, Syst. Nr. 553) (ENGLUND, *B.* **59**, 2670), mit d-Weinsäure die Verbindung $C_7H_9O_9As = (C_4H_4O_6)OAs\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Krystalle aus Eisessig) (E., *J. pr.* [2] **122**, 122).

Arsonoessigsäure-monoäthylester, [Carbäthoxy-methyl]-arsonsäure $C_4H_9O_5As = (HO)_2OAs\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Trinatriumarsenit und Chloressigsäureäthylester in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 401993; *Frdl.* **14**, 1339). Beim Kochen von Arsonoessigsäure mit Alkohol (B. & Co.). — Blättchen (aus Aceton). F: 94° (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.).

2. Arsonsäuren der Propionsäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5\cdot CO_2H$.

Äthan-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(1), α-Arsono-propionsäure $C_3H_7O_5As = (HO)_2OAs\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Chinin in verd. Alkohol (BACKER, MULDER, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 289; *C.* **1928** I, 2801). — $[M]_D$: +41,0° (in Wasser); Rotationsdispersion zwischen 674,0 und 516,0 mμ: B., M. — Die freie Säure wird in wäßr. Lösung, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren, racemisiert, während das Bariumsalz gegen siedendes Wasser beständig ist. — $BaC_3H_5O_5As$(?). $[M]_D$: —8,5°; Rotationsdispersion in wäßr. Lösung: B., M.

b) Inaktive Form. *B.* Aus Trikaliumarsenit und α-brom-propionsaurem Kalium in Wasser bei Zimmertemperatur (WIGREN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 127; *C.* **1924** II, 1077). — Krystalle (aus Wasser). F: 134—135° (Zers.) (W.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform (W.). Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes aus verd. Alkohol in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen (BACKER, MULDER, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 289; *C.* **1928** I, 2801). Ist mit α-Naphtholphthalein als Indikator als zweibasische Säure titrierbar (W.). Die wäßr. Lösung gibt Niederschläge mit Silbernitrat, Bariumhydroxyd und Bleiacetat (W.). — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_7O_5As + 6H_2O$. Löst sich in Wasser bei Zimmertemperatur zu ca. 0,8% (B., M.).

α-Arsono-propionsäure-methylester, [α-Carbomethoxy-äthyl]-arsonsäure $C_4H_9O_5As = (HO)_2OAs\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Arsono-propionsäure mit Methanol in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (WIGREN, *Svensk kem. Tidskr.* **36**, 128; *C.* **1924** II, 1077). — Krystalle (aus Methanol). Schmilzt bei 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Methanol.

3. Arsonsäuren der Propan-carbonsäure-(1) $C_4H_8O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Propan-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(1), α-Arsono-buttersäure $C_4H_9O_5As = (HO)_2OAs\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Chinin in verd. Alkohol (BACKER, MULDER, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 289; *C.* **1928** I, 2801). — $[M]_D$: +25,7°; Rotationsdispersion zwischen 674,0 und 516,0 mμ: B., M. — Verhält sich bezüglich der Racemisierung wie rechtsdrehende α-Arsono-propionsäure (s. o.). — $BaC_4H_7O_5As$(?). $[M]_D$: —10,5°; Rotationsdispersion zwischen 626,5 und 536,5 mμ: B., M.

b) Inaktive Form. *B.* Aus Trikaliumarsenit und α-brom-buttersaurem Kalium (BACKER, MULDER, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 289; *C.* **1928** I, 2801). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 127°. — Ist mit Phenolphthalein als Indikator als zweibasische Säure titrierbar. — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_9O_5As + 5H_2O$. Löst sich in Wasser bei Zimmertemperatur zu ca. 0,7%.

4. Arsonsäuren der Butan-carbonsäure-(1) $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot CO_2H$.

Butan-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(1), α-Arsono-n-valeriansäure $C_5H_{11}O_5As = (HO)_2OAs\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Form mit Chinin in verd. Alkohol (BACKER, MULDER, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 289; *C.* **1928** I, 2801). —

$[M]_D$: +19,3°; Rotationsdispersion zwischen 626,5 und 516,0 mμ in wäßr. Lösung: B., M. — Verhält sich bezüglich der Racemisierung wie rechtsdrehende α-Arsono-propionsäure (S. 1000). — $BaC_5H_9O_5As$(?). $[M]_D$: —15,6°; Rotationsdispersion in wäßr. Lösung zwischen 674,0 und 516,0 mμ: B., M.

b) Inaktive Form. *B.* Aus Trikaliumarsenit und α-brom-n-valeriansaurem Kalium (BACKER, MULDER, *Versl. Akad. Amsterdam* **37**, 289; *C.* **1928** I, 2801). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 114°. Ist mit Phenolphthalein als Indikator als zweibasische Säure titrierbar. — Chininsalz $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_{11}O_5As + 4H_2O$. Löst sich in Wasser bei Zimmertemperatur zu ca. 0,6%.

2. Arsonsäuren der Dicarbonsäuren.

x.x-Diarsono-adipinsäure $C_6H_{12}O_{10}As_2 = [(HO)_2OAs]_2(C_6H_8O_4)$. *B.* Aus Trinatriumarsenit und dem Dinatriumsalz einer nicht näher bezeichneten Dibromadipinsäure in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 401993; *Frdl.* **14**, 1340). — Krystalle. F: 165° (Zers.).

D. Arsonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

1-Oxy-äthan-carbonsäure-(1)-arsonsäure-(2), β-Arsono-α-oxy-propionsäure, β-Arsono-milchsäure $C_3H_7O_6As = (HO)_2OAs \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Trinatriumarsenit und β-chlor-milchsaurem Natrium in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 401993; *Frdl.* **14**, 1340). — Gelber, unkrystallisierbarer Sirup.

E. Arsonsäuren der Amine.

Arsonsäuren der Monoamine.

1. Arsonsäuren des Aminoäthans $C_2H_7N = C_2H_5 \cdot NH_2$.

1-Dimethylamino-äthan-arsonsäure-(2), β-Dimethylamino-äthylarsonsäure $C_4H_{12}O_3NAs = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erwärmen einer mit Dimethylamin neutralisierten wäßrigen Lösung von β-Chlor-äthylarsonsäure auf dem Wasserbad (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2429, 2435). — $C_4H_{12}O_3NAs + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138—140°.

β-Dimethylamino-äthylarsonsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-[β-arsono-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_5H_{16}O_4NAs = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$. — Chlorid $C_5H_{15}O_3NAsCl$. *B.* Aus β-Chlor-äthylarsonsäure beim Erwärmen der mit Trimethylamin gegen Lackmus neutralisierten wäßrigen Lösung auf dem Wasserbad (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2429, 2435). Tafeln (aus Methanol). F: 187—188° (Zers.). Giftigkeit für Mäuse: G., K.

Methyl-bis-[β-arsono-äthyl]-amin, Methyldiäthylamin-β,β'-diarsonsäure $C_5H_{15}O_6NAs_2 = CH_3 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2]_2$. *B.* Aus β-Chlor-äthylarsonsäure beim Erwärmen einer mit Methylamin neutralisierten wäßrigen Lösung auf dem Wasserbad (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2429, 2435). — Tafeln mit $1H_2O$ (aus wäßr. Alkohol). F: 192—194°. — Giftigkeit für Mäuse: G., K.

Dimethyl-bis-[β-arsono-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Dimethyldiäthylammoniumhydroxyd-β.β'-diarsonsäure $C_6H_{19}O_7NAs_2 = (CH_3)_2N(OH)[CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2]_2$. — Chlorid $C_6H_{18}O_6NAs_2 \cdot Cl$. *B.* Neben β-Dimethylamino-äthylarsonsäure beim Erwärmen einer mit Dimethylamin neutralisierten wäßrigen Lösung von β-Chlor-äthylarsonsäure auf dem Wasserbad (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2429, 2435). Aus β-Dimethylamino-äthylarsonsäure und β-Chlor-äthylarsonsäure bei längerem Erhitzen mit etwas Alkohol auf 100° (G., K.). Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 178°. Giftigkeit für Mäuse: G., K.

Tris-[β-arsono-äthyl]-amin, Triäthylamin-β.β'.β''-triarsonsäure $C_6H_{18}O_9NAs_3 = N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2]_3$. *B.* Aus β-Chlor-äthylarsonsäure beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak oder mit wäßr. Lösungen von Ammoniumacetat, Acetamid oder Harnstoff auf dem Wasserbad (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2429, 2434). — Nadeln. F: 184—185°. — Trypanocide Wirkung und Giftigkeit für Mäuse: G., K., *Soc.* **1928, 2431**. — Magnesiumsalz. Amorph. Leichter löslich als das Calcium- und Bariumsalz. — Calciumsalz. Krystalle. — Bariumsalz. Krystalle.

2. Arsonsäuren des 1-Amino-propans $C_3H_9N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

1-Amino-propan-arsonsäure-(3), γ-Amino-propylarsonsäure $C_3H_{10}O_3NAs = H_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus γ-Chlor-propylarsonsäure und Ammoniak (D: 0,88) bei 110° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2440). — Prismen (aus Methanol + Aceton). F: 212—214° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Giftigkeit für Mäuse: G., K.

γ-Dimethylamino-propylarsonsäure $C_5H_{14}O_3NAs = (CH_3)_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus γ-Chlor-propylarsonsäure und 33%iger methylalkoholischer Dimethylamin-Lösung bei 110° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2441). — $C_5H_{14}O_3NAs + HCl$. Etwas zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). F: 108—110°. Giftigkeit für Mäuse: G., K.

γ-Dimethylamino-propylarsonsäure-hydroxymethylat, Trimethyl-[γ-arsono-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_6H_{18}O_4NAs = (CH_3)_3N(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot AsO(OH)_2$. — Chlorid $C_6H_{17}O_3NAs \cdot Cl$. *B.* Aus γ-Chlor-propylarsonsäure und 33%iger wäßriger Trimethylamin-Lösung bei 100° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2441). Prismen. F: 174—176°. Giftigkeit für Mäuse: G., K.

γ-Propylamino-propylarsonsäure $C_6H_{16}O_3NAs = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus γ-Chlor-propylarsonsäure und Propylamin in siedendem Alkohol (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2441). — Nadeln (aus Methanol + Alkohol). F: 222—224°. Unlöslich in Alkohol. Reagiert neutral gegen Lackmus. — Giftigkeit für Mäuse: G., K. — $C_6H_{16}O_3NAs + HCl$. F: 210—212°.

γ-n-Hexylamino-propylarsonsäure $C_9H_{22}O_3NAs = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von γ-Chlor-propylarsonsäure mit n-Hexylamin auf 100° (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2442). — Hydrochlorid. Tafeln (aus Alkohol). F: 221° bis 223°. Giftigkeit für Mäuse: G., K.

[γ-Arsono-propyl]-n-hexyl-carbamidsäure-äthylester $C_{12}H_{28}O_5NAs = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus γ-n-Hexylamino-propylarsonsäure und Chlorameisensäureäthylester in kalter Natronlauge (GOUGH, KING, *Soc.* **1928**, 2443). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 58—60°. Giftigkeit für Mäuse: G., K.

5. Arsenanaloga der Hydrazine.

1. Arsenanalogon des Methylhydrazins $CH_6As_2 = CH_3 \cdot AsH \cdot AsH_2$.

Bis-dimethylarsen, Kakodyl $C_4H_{12}As_2 = (CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2$ (H 615; E I 577). *B.* Aus Kakodylchlorid und Natrium in Äther (LEE, THING, DEHN, *Am. Soc.* **45**, 2997). Beim Erhitzen von cyclischem Pentamethylpentarsin (S. 1003) auf 250—270° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (STEINKOPF, DUDEK, *B.* **61**, 1908, 1910; vgl. VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **185**, 956; ST., D., *B.* **61**, 1909 Anm.). — F: —5°; Kp_{760}: 163°; D^{15}: 1,447 (V., G., *C. r.* **185**, 958). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **174**, 1698. — Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 200—250° in Arsen und Trimethylarsin (V., G.). Zur Reaktion mit Methylhalogeniden vgl. STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 1438, 1450.

2. Arsenanalogon des Propylhydrazins $C_3H_{10}As_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot AsH \cdot AsH_2$.

Bis-dipropylarsen, „Propylkakodyl" $C_{12}H_{28}As_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2As \cdot As(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus cyclischem Pentapropylpentarsin (S. 1003) bei der Destillation unter 13 mm Druck in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (STEINKOPF, DUDEK, *B.* **61**, 1910). — Fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 168—170°. — Gibt beim Behandeln mit Jod in Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid auf 100° Dimethyldipropylarsoniumtrijodid (S. 982).

6. Arsenanaloga der Azo-Verbindungen (Arseno-Verbindungen).

Arsenomethan $C_2H_6As_2 = CH_3 \cdot As{:}As \cdot CH_3$ s. S. 1003.

Arsenoessigsäure, Diarsenoessigsäure $C_4H_6O_4As_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot As{:}As \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Trinatriumsalzes der Arsonoessigsäure mit Natriumhypophosphit in 15%iger Schwefelsäure (PALMER, *Am. Soc.* **45**, 3027; *Org. Synth.* Coll. Vol. I [1932],

S. 66; deutsche Ausgabe, S. 66). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 205°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Natronlauge, verd. Sodalösung und Pyridin. Wird in feuchtem Zustand an der Luft dunkel. — Trypanocide Wirkung und Giftigkeit für Mäuse: BARBOUR, RIDOUT, CLAYDON, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 54; *C.* **1925** II, 1294. — $Na_2C_4H_4O_4As_2$ (bei 110°). Gelbbraunes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion (P.).

7. C-Arsen-Verbindungen mit mehr als 2 verbundenen As-Atomen.

Verbindung $C_6H_{18}IAs_3 = (CH_3)_4As \cdot As(CH_3) \cdot As(CH_3) \cdot I$ (?). *B.* Man entfernt aus Cadetscher Flüssigkeit Trimethylarsin, Kakodyl und Kakodyloxyd durch Destillation und behandelt die durch Vakuumdestillation des Rückstandes bei 115—120° und 5 mm Druck erhaltene Fraktion (blaue Flüssigkeit; mischbar mit Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, leicht löslich in konz. Salzsäure) mit Methyljodid; bei dieser Reaktion erhält man außerdem noch die Verbindung $C_9H_{27}I_2As_3$ (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **185**, 779). Krystalle.

Verbindung $C_9H_{27}I_2As_3 = (CH_3)_4As \cdot As(CH_3)(I_2) \cdot As(CH_3)_4$ (?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **185**, 779).

Tetraarsenoessigsäure $C_4H_6O_4As_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot As:As \cdot As:As \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Arsonoessigsäure beim Behandeln mit Natriumhypophosphit in stark schwefelsaurer Lösung (PALMER, *Am. Soc.* **45**, 3028). — Zinnoberrotes mikrokrystallines Pulver. Zersetzt sich bei ca. 180°. Hat ähnliche Löslichkeit wie Arsenoessigsäure. Schwärzt sich in feuchtem Zustand an der Luft. — Trypanocide Wirkung und Giftigkeit für Mäuse: BARBOUR, RIDOUT, CLAYDON, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 55; *C.* **1925** II, 1294. — $NaC_4H_5O_4As_4$. Rotbraunes, krystallinisches Pulver (aus wäßr. Alkohol). Schwerer löslich in Wasser als Dinatriumarsenoacetat (P.). Reagiert kaum alkalisch gegen Lackmus.

Cyclisches Pentamethylpentarsin $C_5H_{15}As_5 = \begin{matrix} CH_3 \cdot As \cdot As(CH_3) \\ | \\ CH_3 \cdot As \cdot As(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! As \cdot CH_3$. Nach kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol und Nitrobenzol (STEINKOPF, SCHMIDT, SMIE, *B.* **59**, 1467) und ebullioskopischen Bestimmungen in Benzol (ST., SCH., S.) und Schwefelkohlenstoff (PALMER, SCOTT, *Am. Soc.* **50**, 541) kommt diese Konstitution dem Methylarsenik von AUGER (*C. r.* **138**, 1706; vgl. H **4**, 614; E I **4**, 577) zu, das in der Literatur auch als Arsenomethan („Arsenodimethyl") $CH_3 \cdot As:As \cdot CH_3$ aufgefaßt wird. — *B.* Zur Bildung nach AUGER (*C. r.* **138** [1904], 1706) vgl. P., Sc., *Am. Soc.* **50**, 539. Durch Einw. von Natriumhypophosphit auf Methyldichlorarsin in verd. Salzsäure und nachfolgende Umsetzung mit Methylarsin in Alkohol (SCHERING-KAHLBAUM A.G., D.R.P. 475937; *Frdl.* **16**, 2589). — F: 10° (VALEUR, GAILLIOT, *C. r.* **185**, 956). Kp_{15}: 178° (P., S.); Kp_{13}: 190° (ST., DUDEK, *B.* **61**, 1908 Anm. 9); Kp_5: 190° (V., G.). D^{15}: 2,159 (V., G.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren zu einem ziegelroten Produkt (V., G.). Liefert beim Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 250—270° Arsen und Kakodyl (ST., D., *B.* **61**, 1908, 1910; vgl. V., G.; ST., D., *B.* **61**, 1909 Anm.). Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° entstehen Methyldijodarsin, Tetramethylarsoniumjodid und Tetramethylarsoniumtrijodid ST., SCH., S., *B.* **59**, 1468).

Cyclisches Pentapropylpentarsin $C_{15}H_{35}As_5 =$ $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot As \cdot As(CH_2 \cdot C_2H_5) \\ | \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot As \cdot As(CH_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} \!\!>\! As \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Nitrobenzol bestimmt worden. — *B.* Beim Erwärmen von Propylarsonsäure mit Natriumhypophosphit in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (STEINKOPF, DUDEK, *B.* **61**, 1909). — Nicht rein erhalten. Dicke, gelbe Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum unter geringer Zersetzung bei 177—179° (Badtemperatur 240—280°). Ist im zugeschmolzenen Rohr haltbar. — Polymerisiert sich nicht in verd. Salzsäure. Liefert bei der Destillation bei 13 mm Druck in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre Arsen und Bis-dipropylarsen. [KNOBLOCH]

XVIII. C-Antimon-Verbindungen.

Literatur: G. T. MORGAN, Organic derivatives of arsenic and antimony [London 1918], S. 53. — W. G. CHRISTIANSEN, Organic derivatives of antimony [New York 1925], S. 23. — J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 306. — J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part III: A. E. GODDARD, Derivatives of phosphorous, antimony and bismuth [London 1936], S. 166. — E. KRAUSE und A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 594.

1. Stibine.

1. Stibinomethan, Methylstibin $CH_5Sb = CH_3 \cdot SbH_2$.

Trimethylstibin, Antimontrimethyl $C_3H_9Sb = (CH_3)_3Sb$ (H 617; E I 578). *B.* Neben anderen Produkten aus Dimethylchlorstibin, Dimethylbromstibin oder Dimethyljodstibin durch Erhitzen mit Zink in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 526, 532; *C.* **1926** I, 2788). Aus Trimethyldibromstibin durch Destillation mit Zink im Kohlendioxyd-Strom (M., YARSLEY, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 535; *C.* **1926** I, 2788). — Zum thermischen Zerfall vgl. PANETH, HOFEDITZ, *B.* **62**, 1340. Liefert beim Behandeln mit Bromcyan in Petroläther Trimethylstibinbromcyanid (M., Y.). — $[Pd\{Sb(CH_3)_3\}_4]Cl_2$. *B.* Aus Trimethylstibin und wäßr. Palladium(II)-chlorid-Lösung anfangs unter Kühlung, schließlich bei Zimmertemperatur, neben $[Sb(CH_3)_3]_2PdCl_2$ (MORGAN, YARSLEY, *Soc.* **127**, 190). Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $[Sb(CH_3)_3]_2PdCl_2$. Citronengelber Niederschlag. Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther (M., Y.). Zersetzt sich bei längerem Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Palladium. — $H[Sb(CH_3)_3 \cdot PdCl_3]$. *B.* Durch Kochen von $[Pd\{Sb(CH_3)_3\}_4]Cl_2$ mit verd. Salzsäure oder überschüssigem Chloroform (M., Y.). Citronengelbe Masse. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ist an der Luft beständig. Reagiert sauer gegen Bromphenolblau. Mit Caesiumhydroxyd entsteht ein hellbrauner Niederschlag. — $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_4]PdCl_4$. *B.* Bei der Einw. einer wäßr. Palladium(II)-chlorid-Lösung auf eine alkoh. Lösung von $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_4]Cl_2$ (M., Y.). Braune Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich an der Luft sehr schnell. — $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_4]Cl_2$. *B.* Aus $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_4]PtCl_4$ oder aus $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_2]PtCl_2$ und überschüssigem Trimethylstibin (M., Y.). Orangebraune Krystalle. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_4]PtCl_4$. *B.* Aus Trimethylstibin und wäßr. Platin(IV)-chlorwasserstoffsäure in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (M., Y.). Orangefarbene Masse. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_4]PtCl_6$. *B.* Aus $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_4]Cl_2$ und wäßr. Platin(IV)-chlorwasserstoffsäure (M., Y.). Goldgelber Niederschlag. — $[Sb(CH_3)_2PtCl_2$. *B.* Aus Trimethylstibin und einer alkoh. Lösung von Platin(IV)-chlorwasserstoffsäure, neben $[Pt\{Sb(CH_3)_3\}_4]PtCl_4$ und Trimethylantimondichlorid (M., Y.). Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Wird in alkoh. Lösung durch Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat reduziert. Beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung entsteht Trimethylantimondichlorid.

Tetramethylstiboniumhydroxyd $C_4H_{13}OSb = (CH_3)_4Sb \cdot OH$ (H 617; E I 578). Physiologische Wirkung des Jodids: HUNT, RENSHAW, *J. Pharmacol. exp. Therap.* **25**, 324, 335; *C.* **1925** II, 1466.

Dimethylcyanstibin, Dimethylstibincyanid $C_3H_6NSb = (CH_3)_2Sb \cdot CN$ s. S. 1005.

Dimethylchlorstibin, Dimethylantimonchlorid $C_2H_6ClSb = (CH_3)_2Sb \cdot Cl$ s. S. 1005.

Methyldichlorstibin, Methylantimondichlorid, „Methylstibindichlorid" $CH_3Cl_2Sb = CH_3 \cdot SbCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von Dimethylantimontrichlorid unter vermindertem Druck (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 533; *C.* **1926** I, 2788). — Öl. Kp_{60}: 115—120°. — Gibt beim Behandeln mit Wasser Methylantimonoxyd, mit Schwefelwasserstoff Methylantimonsulfid.

Dimethylbromstibin, Dimethylantimonbromid $C_2H_6BrSb = (CH_3)_2Sb \cdot Br$ s. S. 1005.

Methyldibromstibin, Methylantimondibromid, „Methylstibindibromid" $CH_3Br_2Sb = CH_3 \cdot SbBr_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Dimethylantimontribromid, neben Methylbromid (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 533; *C.* **1926** I, 2788). — Grauweiße Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff und Äther). F: 42°. — Beständig an der Luft, wird durch Wasser oder Alkalien hydrolysiert. Gibt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff Methylantimonsulfid.

Dimethyljodstibin, Dimethylantimonjodid $C_2H_6ISb = (CH_3)_2Sb\cdot I$ s. u.

Methyldijodstibin, Methylantimondijodid, „Methylstibindijodid" $CH_3I_2Sb = CH_3\cdot SbI_2$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyljodstibin mit Jod in Schwefelkohlenstoff in der Kälte, neben Methyljodid (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 526, 533; *C.* **1926** I, 2788). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Methylantimonoxyd (M., D.). — Hellgelbe Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 110°. Leicht löslich in heißem Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol, ziemlich leicht in Petroläther. — Wird von heißem Wasser sehr langsam hydrolysiert. Gibt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff Methylantimonsulfid.

2. Stibinoäthan, Äthylstibin $C_2H_7Sb = C_2H_5\cdot SbH_2$.

Tetraäthylstiboniumhydroxyd $C_8H_{21}OSb = (C_2H_5)_4Sb\cdot OH$ (H 618). — Verbindung des Jodids mit Jodoform $(C_2H_5)_4Sb\cdot I + CHI_3$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54**, 2975). Gelbes Pulver von schwachem Jodoformgeruch. Erweicht beim Erhitzen und schmilzt bei 162°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Pyridin. Färbt sich beim Behandeln mit Äther dunkelbraun.

2. Hydroxystibine.

Methylhydroxystibin, Methylstibinoxyd $CH_5OSb = CH_3\cdot SbH\cdot OH$ bzw. $CH_3\cdot SbH_2O$.

Dimethylhydroxystibin, Dimethylantimonhydroxyd $C_2H_7OSb = (CH_3)_2Sb\cdot OH$. — Salze. Dimethylchlorstibin, Dimethylantimonchlorid $(CH_3)_2Sb\cdot Cl$. *B.* Bei der Destillation von Trimethylstibindichlorid unter 600 mm Druck im Kohlendioxyd-Strom (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 528; *C.* **1926** I, 2788). Farblose Flüssigkeit von stechendem, sehr unangenehmem Geruch. Kp_{750}: 155—160°. Entzündet sich an der Luft bei 40°. Oxydiert sich durch langsame Aufnahme von Sauerstoff, selbst unter einer Schicht von Petroläther, zu Dimethylantimonoxychlorid. Wird durch Zink schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Trimethylstibin und anderen Produkten reduziert. Gibt mit Platin(IV)-chlorwasserstoffsäure einen orangefarbenen Niederschlag. — Dimethylbromstibin, Dimethylantimonbromid $(CH_3)_2Sb\cdot Br$. *B.* Bei der Destillation von Trimethylstibindibromid unter 80—100 mm Druck im Kohlendioxyd-Strom (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 529; *C.* **1926** I, 2788). Krystalle. F: 89°; Kp_{750}: 175—180° (M., D.). Oxydiert sich an der Luft sehr leicht zu Dimethylantimonoxybromid; entzündet sich in flüssigem Zustand bei 50° (M., D.). Gibt beim Behandeln mit wäßr. Alkalien oder mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung Bis-dimethylantimon-oxyd (M., D.). Liefert beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff in der Kälte Dimethylantimontribromid (M., D.). Beim Erhitzen mit Zink in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr entstehen Trimethylstibin, Antimon und Zinkbromid sowie nichtisoliertes Tetramethyldistibin („Antimonkakodyl"), das bei der Einw. von Methyljodid eine Molekülverbindung von Dimethylantimonjodid, Tetramethylstiboniumjodid und Methyljodid (s. u.) liefert (M., D.). Toxische Wirkung gegenüber Colpidium: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 299. — Dimethyljodstibin, Dimethylantimonjodid $(CH_3)_2Sb\cdot I$. *B.* Bei der Destillation von Trimethylstibindijodid unter 60—80 mm Druck (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 526, 532; *C.* **1926** I, 2788). Gelbe Krystalle. F: 86°. Oxydiert sich an der Luft zu Dimethylantimonoxyjodid. Verhält sich gegen Zink ähnlich wie das Bromid. Beim Behandeln mit Jod in Schwefelkohlenstoff in der Kälte entstehen Methyldijodstibin und Methyljodid. Gibt mit Tetramethylstiboniumjodid und Methyljodid eine in hellgelben Nadeln oder Blättchen krystallisierende Molekülverbindung der Zusammensetzung $2(CH_3)_2Sb\cdot I + (CH_3)_4Sb\cdot I + CH_3I$. — Dimethylcyanstibin, Dimethylantimoncyanid $(CH_3)_2Sb\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethylantimonbromcyanid auf 160° unter vermindertem Druck, neben Methylbromid (MORGAN, YARSLEY, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 536; *C.* **1926** I, 2788). Krystalle. F: 113—114°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther oder Alkohol. Oxydiert sich leicht an der Luft zu Dimethylantimonoxycyanid (S. 1007). Zeigt den brechenerregenden Geruch der flüchtigen aliphatischen Antimonverbindungen und eine geringe Reizwirkung auf Augen und Atemwege.

Bis-dimethylantimon-oxyd, „Dimethylstibinoxyd" $C_4H_{12}OSb_2 = (CH_3)_2Sb\cdot O\cdot Sb(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylantimonbromid beim Behandeln mit wäßr. Alkalien oder mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 532; *C.* **1926** I, 2788). — Ölige Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entflammbar ist.

Trimethylstibinoxyd-hydrat, Trimethylstibindihydroxyd $C_3H_{11}O_2Sb = (CH_3)_3Sb(OH)_2$ (vgl. H. 619). *B.* Das Bromcyanid entsteht aus Trimethylstibin und Bromcyan in Petroläther unter Luftausschluß (MORGAN, YARSLEY, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 535; *C.* **1926** I, 2788). Das Oxydhydrat bildet sich aus dem Oxybromid durch Erwärmen mit Silberoxyd in Wasser (M., Y.). — Etwas hygroskopische, farblose Krystalle. — Die Halogenide spalten sich beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom unter vermindertem Druck in Dimethylantimonhalogenid und Methylhalogenid (M., DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 525; *C.* **1926** I, 2788). — Salze. Trimethylstibinoxychlorid $(CH_3)_3Sb(OH)Cl$. Tafeln (aus Äther), Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser (M., Y., *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 537; *C.* **1926** I, 2788). — Trimethylstibindichlorid $(CH_3)_3SbCl_2$ (H 619). *B.* Aus dem Oxydhydrat durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (M., Y., *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 537; *C.* **1926** I, 2788). Krystalle (aus Äther). Löslich in Äther (M., Y., *Soc.* **127**, 189). Sublimiert bei 80 mm Druck (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 525; *C.* **1926** I, 2788). Magnetische Eigenschaften: LOWRY, GILBERT, *Nature* **123**, 85; *C.* **1929** I, 1905. Toxische Wirkung gegenüber Colpidium: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 299. — Trimethylstibinoxybromid $(CH_3)_3Sb(OH)Br$. *B.* Aus dem Bromcyanid und Wasser (MORGAN, YARSLEY, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 536; *C.* **1926** I, 2788). Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser. Toxische Wirkung gegenüber Colpidium: W. — Trimethylstibindibromid $(CH_3)_3SbBr_2$ (H 620). Sublimiert bei 80 mm Druck unter teilweiser Zersetzung (M., D., *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 525; *C.* **1926** I, 2788). Magnetische Eigenschaften: L., G. — Trimethylstibindijodid $(CH_3)_3SbI_2$ (H 620). Magnetische Eigenschaften: L., G. — Trimethylstibinbromcyanid $(CH_3)_3SbBr\cdot CN$. Krystalle. Unlöslich in wasserfreien organischen Lösungsmitteln (M., Y., *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 535; *C.* **1926** I, 2788). Wird durch Feuchtigkeit sehr rasch in Trimethylstibinoxybromid übergeführt. Liefert beim Erhitzen auf 160—180° unter vermindertem Druck Dimethylantimoncyanid und Methylbromid.

3. Stibinigsäuren.

Methanstibinigsäure, Methylstibinigsäure $CH_5O_2Sb = CH_3\cdot Sb(OH)_2$.

Methylantimonoxyd, Methylstibinoxyd $CH_3OSb = CH_3\cdot SbO$. *B.* Aus Methylantimondichlorid durch Einw. von Wasser unter gelegentlichem Zufügen von verd. Alkali (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 534; *C.* **1926** I, 2788). — Wurde nicht rein erhalten. — Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure entsteht Methylantimondijodid.

Dimethylstibinsäure $C_2H_7O_2Sb = (CH_3)_2SbO\cdot OH$. *B.* Aus Dimethylantimonoxybromid oder -chlorid bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Lösen in Natronlauge (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 528, 530; *C.* **1926** I, 2788). Durch Hydrolyse von Dimethylantimontribromid (M., D.). — Amorph.

Dimethylstibinsäure - chlorid, Dimethylantimonoxychlorid $C_2H_6OClSb = (CH_3)_2SbO\cdot Cl$. *B.* Durch langsame Oxydation von Dimethylantimonchlorid an der Luft unter Petroläther (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 528, 530; *C.* **1926** I, 2788). — Amorphe geruchlose Substanz. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Lösen in Natronlauge entsteht Dimethylstibinsäure. Liefert beim Behandeln mit Chlor in Schwefelkohlenstoff in der Kälte Dimethylantimontrichlorid.

Dimethylstibinsäure - trichlorid, Dimethylantimontrichlorid $C_2H_6Cl_3Sb = (CH_3)_2SbCl_3$. *B.* Aus Dimethylantimonchlorid beim Behandeln mit Chlor in Schwefelkohlenstoff in der Kälte (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 528, 533; *C.* **1926** I, 2788). — Farblose Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 105—110°. — Ziemlich beständig. Zerfällt beim Erhitzen unter vermindertem Druck in Methylantimondichlorid und Methylchlorid.

Dimethylstibinsäure - bromid, Dimethylantimonoxybromid $C_2H_6OBrSb = (CH_3)_2SbO\cdot Br$. *B.* Durch langsame Oxydation von Dimethylantimonbromid an der Luft (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 530; *C.* **1926** I, 2788). — Amorphes Pulver. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol. — Bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Lösen in Natronlauge entsteht Dimethylstibinsäure. Die Suspension in Wasser liefert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Bis-dimethylantimon-trisulfid. Die wäßr. Lösung gibt beim Behandeln mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberbromid.

Dimethylstibinsäure - tribromid, Dimethylantimontribromid $C_2H_6Br_3Sb = (CH_3)_2SbBr_3$. *B.* Aus Dimethylantimonbromid mit Brom in Schwefelkohlenstoff in der Kälte (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 531; *C.* **1926** I, 2788). — Federartige Nadeln.

— Verliert beim Aufbewahren rasch Methylbromid unter Bildung von Methylantimondibromid. Bei der Hydrolyse bildet sich Dimethylstibinsäure.

Dimethylstibinsäure-jodid, Dimethylantimonoxyjodid $C_2H_6OISb = (CH_3)_2SbO \cdot I$. *B.* Durch Oxydation von Dimethylantimonjodid an der Luft (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 526, 532; *C.* **1926** I, 2788). — Blaßgelbes amorphes Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser; wird in warmen Lösungen langsam hydrolysiert.

Dimethylstibinsäure-cyanid, Dimethylantimonoxycyanid $C_3H_6ONSb = (CH_3)_2SbO \cdot CN$. *B.* Durch Oxydation von Dimethylantimoncyanid an der Luft (MORGAN, YARSLEY, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 536; *C.* **1926** I, 2788). — Krystallinisch. Sintert bei 120° und zersetzt sich vollständig bei höherer Temperatur.

Methylthiostibinigsäure-anhydrid, Methylantimonsulfid, Methylstibinsulfid $CH_3SSb = CH_3 \cdot SbS$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Methylantimondichlorid, -dibromid oder -dijodid (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 533; *C.* **1926** I, 2788). — Amorphes, citronengelbes Pulver. F: ca. 70°.

Bis-dimethylantimon-trisulfid, Bis-dimethylstibin-trisulfid $C_4H_{12}S_3Sb_2 = [(CH_3)_2Sb(:S)]_2S$ (H 621). *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension von Dimethylantimonoxybromid in Wasser (MORGAN, DAVIES, *Pr. roy. Soc.* [A] **110**, 531; *C.* **1926** I, 2788). — Hellgelbes Pulver. F: 76—78°. Löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

XIX. C-Wismut-Verbindungen.

Literatur: J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 328. — J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, vol. XI, organometallic compounds, part III: A. E. GODDARD, Derivatives of phosphorous, antimony and bismuth [London 1936] S. 263. — E. KRAUSE und A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 641.

Trimethylbismutin, Wismuttrimethyl, Trimethylwismut $C_3H_9Bi = (CH_3)_3Bi$ (H 622; E I 578). *B.* Durch elektrische Glimmentladung zwischen Wismutelektroden in methanhaltigem Wasserstoffstrom (PANETH, HOFEDITZ, *B.* **62**, 1340). — Thermische Zersetzung unter Bildung des Radikals Methyl: P., H. Zur Antiklopfwirkung im Verbrennungsmotor vgl. CHARCH, MACK, BOORD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 335; *C.* **1926** I, 3194.

Triäthylbismutin, Wismuttriäthyl, Triäthylwismut $C_6H_{15}Bi = (C_2H_5)_3Bi$ (H 622). Zur Antiklopfwirkung im Verbrennungsmotor vgl. CHARCH, MACK, BOORD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 335; *C.* **1926** I, 3194.

XX. C-Silicium-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, vol. XI, organometallic compounds, Part I: A. E. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 248. — E. KRAUSE und A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 254. — F. S. KIPPING und J. DOEUVRE in V. GRIGNARD, Traité de chimie organique, Bd. XIV [Paris 1939], S. 552.

Tetraäthylmonosilan, Siliciumtetraäthyl, Tetraäthylsilicium $C_8H_{20}Si = (C_2H_5)_4Si$ (H 625; E I 580). *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von Triäthylphenylsilan mit Wasserstoff unter Druck auf 300—320° (IPATJEW, DOLGOW, *B.* **62**, 1221, 1224). Durch Einleiten von Siliciumtetrafluorid in eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid, längeres Kochen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad und Zersetzung mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (JAEGER, DYKSTRA, *Z. anorg. Ch.* **143**, 243). — Kp_{760}: 154,7° (J., DY.). Einfluß des Druckes auf den Siedepunkt: J., DY. D_4^{15}: 0,7763 (I., Do.). — Liefert beim Hydrieren unter Druck bei hohen Temperaturen Äthan, Siliciumwasserstoff, Hexaäthyldisilan und andere Produkte (I., Do.).

Bis-[β-brom-äthyl]-siliciumdichlorid $C_4H_8Cl_2Br_2Si = (CH_2Br \cdot CH_2)_2SiCl_2$ (H 629). Diese Verbindung konnte von WIDDOWSON (*Soc.* **1928**, 958) nicht wieder erhalten werden.

Hexaäthyldisilan $C_{12}H_{30}Si_2 = (C_2H_5)_3Si \cdot Si(C_2H_5)_3$ (H 630). *B.* Neben anderen Produkten beim Hydrieren von Tetraäthylsilan unter Druck bei hohen Temperaturen (IPATJEW, DOLGOW, *B.* **62**, 1222). In geringer Menge bei längerem Erhitzen von Triäthylphenylsilan mit Wasserstoff unter Druck auf 300—320° (I., D.).

XXI. C-Germanium-Verbindungen.

Literatur: E. KRAUSE und A. v. GROSSE, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 295.

Germaniumtetramethyl, Tetramethylgermanium $C_4H_{12}Ge = (CH_3)_4Ge$. *B.* Bei der Einw. von Germaniumtetrachlorid auf überschüssiges Methylmagnesiumbromid in siedendem Xylol (DENNIS, HANCE, *J. phys. Chem.* **30**, 1056; D., *Z. anorg. Ch.* **174**, 131). — Süßlich riechende, ölige Flüssigkeit. F: —88° (D.). Kp: 43,4° (D.). Dampfdruck zwischen —89,2° (0 mm) und +46,5° (838,6 mm): D. Normallitergewicht des Dampfes: 5,934 g (D., H.; D.). D^0: 1,0 (D., H.; D.). n_D^{23}: 1,3868 (D., H.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol (D., H.; D.). Bildet mit Äther ein bei 34° konstant siedendes Gemisch (D., H.). — Brennt mit rußender Flamme mit einem gelben Rand und dunkelroten inneren Mantel (D., H.). Wird durch Oxydationsmittel leicht angegriffen (D., H.; D.).

Germaniumtetraäthyl, Tetraäthylgermanium $C_8H_{20}Ge = (C_2H_5)_4Ge$ (H 631). *B.* Zur Bildung aus Zinkdiäthyl und Germaniumtetrachlorid vgl. DENNIS, HANCE, *Am. Soc.* **47**, 373; D., *Z. anorg. Ch.* **174**, 133. Durch Kochen von Äthylmagnesiumbromid mit Germaniumtetrachlorid in Äther + Benzol und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eis und Eisessig (TABERN, ORNDORFF, D., *Am. Soc.* **47**, 2043). — Ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. F: —90°; Kp: 163,5° (D., H.; D.). Dampfdichte: D., H.; D. $D_{24,5}^{24,5}$: 0,9911 (D., H.; D.). n_D zwischen 17,5° (1,443) und 61° (1,422): T., O., D.; D. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (D., H.; D.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: D., H.; D. Ist mit Wasserdampf flüchtig (D., H.; D.). — Brennt an der Luft mit einer im äußeren Teil dunkelgelben, im Innern roten bis blauen Flamme (D., H.). Wird beim Kochen mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung oder mit rauchender Salpetersäure nur unvollständig oxydiert; vollständige Oxydation tritt erst beim Kochen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure, 3n-Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat ein (D., H.; D.). Chlor wirkt bei Zimmertemperatur langsam, bei 90° schnell ein (D., H.; D.). Einw. von Brom und Jod: D., H.; D.

Germaniumtetrapropyl, Tetrapropylgermanium $C_{12}H_{28}Ge = (C_3H_7)_4Ge$. *B.* Durch Umsetzung von Propylmagnesiumbromid mit Germaniumtetrachlorid in siedendem Benzol und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eis und Eisessig (TABERN, ORNDORFF, DENNIS, *Am. Soc.* **47**, 2042). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von an Petroleum erinnerndem Geruch. F: —73°; Kp_{746}: 225° (T., O., D.; D., *Z. anorg. Ch.* **174**, 136). D_{20}^{20}: 0,9539 (T., O., D.; D.). $n_D^{17,5}$: 1,451; n_D^{20}: 1,449; n_D^{30}: 1,443; n_D^{45}: 1,440; n_D^{61}: 1,433 (T., O., D.; D.).

Germaniumtetrabutyl, Tetrabutylgermanium $C_{16}H_{36}Ge = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_4Ge$. *B.* Durch Umsetzung von Butylmagnesiumbromid mit Germaniumtetrachlorid in siedendem Benzol und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eis und Eisessig (ORNDORFF, TABERN, DENNIS, *Am. Soc.* **49**, 2516; D., *Z. anorg. Ch.* **174**, 136). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{733}: 178—180° (O., T., D.; D.).

Germaniumtetraisoamyl, Tetraisoamylgermanium $C_{20}H_{44}Ge = (C_5H_{11})_4Ge$. *B.* Durch Umsetzung von Isoamylmagnesiumbromid mit Germaniumtetrachlorid in siedendem Benzol und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Eis und Eisessig (TABERN, ORNDORFF, DENNIS, *Am. Soc.* **37**, 2042; D., *Z. anorg. Ch.* **174**, 136). — Kp_{10}: 163—164° (T., O., D.; D.). D_{20}^{20}: 0,9147 (T., O., D.; D.). $n_D^{17,5}$: 1,457; n_D^{20}: 1,456; n_D^{30}: 1,451; n_D^{45}: 1,444; n_D^{61}: 1,438 (T., O., D.; D.).

[GOTTFRIED]

XXII. C-Zinn-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol XI, Organometallic compounds, part I: A. E. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 300. — J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 242. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 311.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{II}H$ ableitbar sind.

Polymeres Zinndimethyl $(C_2H_6Sn)_x = [(CH_3)_2Sn]_x$. Der Polymerisationsgrad scheint von der Art der Darstellung abhängig zu sein (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2569). — *B.* Beim Behandeln von Dimethylzinndibromid mit 2 Atomen Natrium oder mit 1 Mol Dinatrium-dimethylstannid in flüssigem Ammoniak (K., G., *Am. Soc.* **47**, 2573). — Gelber Niederschlag. Unlöslich in organischen und anorganischen Lösungsmitteln. — Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit Sauerstoff Dimethylzinnoxyd; das unter Verwendung von Dinatrium-dimethylstannid dargestellte Präparat ist empfindlicher gegen Sauerstoff und oxydiert sich selbst bei niedrigem Sauerstoff-Druck bisweilen explosionsartig. Liefert beim Behandeln mit 1 Atom Natrium in flüssigem Ammoniak eine dunkelrote Lösung von Dinatrium-tetramethylstannoäthan (S. 1016), mit 2 Atomen Natrium Dinatrium-dimethylstannid. Bei der Einw. von Brom in Benzol entsteht Dimethylzinndibromid.

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot Sn^{IV}H_3$ ableitbar sind, Stannane.

1. Methylstannan $CH_6Sn = CH_3 \cdot SnH_3$

Dinatrium-dimethylstannid, Dinatrium-dimethylstannan, Dinatrium-dimethylzinn $C_2H_6SnNa_2 = (CH_3)_2SnNa_2$. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Natrium auf Dimethylzinndibromid oder auf polymeres Zinndimethyl in flüssigem Ammoniak (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2569, 2570). — Löst sich leicht in flüssigem Ammoniak mit intensiv roter Farbe; konzentrierte Lösungen sind undurchsichtig. — Gibt mit Methyljodid in flüssigem Ammoniak Zinntetramethyl. Bei der Umsetzung mit 1 Mol Methylenchlorid in flüssigem Ammoniak entsteht Dimethyl-methylen-stannan. Liefert in flüssigem Ammoniak beim Behandeln mit 1 Mol Dimethylzinndibromid polymeres Zinndimethyl, mit 0,5 Mol Dimethylzinndibromid Dinatrium-hexamethylstannopropan.

Trimethylstannan $C_3H_{10}Sn = (CH_3)_3SnH$. Das Mol.-Gew. wurde vaporimetrisch bestimmt (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **44**, 2631). — *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei der Einw. der berechneten Menge Natrium auf Zinntetramethyl in flüssigem Ammoniak (K., SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2367). Entsteht in analoger Weise aus Trimethylzinnhalogeniden (K., G., *Am. Soc.* **44**, 2630; K., S., *Am. Soc.* **47**, 2364), Zinntrimethyl (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2363) oder aus Trimethylzinnphenolat (Syst. Nr. 519) (K., NEAL, *Am. Soc.* **51**, 2405). Man erhält freies Trimethylstannan beim Behandeln der Natriumverbindung mit Ammoniumnitrat in flüssigem Ammoniak (K., G., *Am. Soc.* **44**, 2630). — Ölige Flüssigkeit. $Kp_{750,3}$: 60° (K., G.). Schwer löslich in Wasser (K., G.). — Bildet mit Natrium in flüssigem Ammoniak die Natriumverbindung zurück (K., G.). Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure Trimethylzinnchlorid (K., G.).

Natriumtrimethylstannid, Natriumtrimethylzinn $C_3H_9NaSn = (CH_3)_3SnNa$. Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in flüssigem Ammoniak mit gelber Farbe (KRAUS, SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2365). — Ist schon bei Zimmertemperatur unbeständig, zersetzt sich bei höheren Temperaturen schnell (K., S.). Reagiert mit Alkylhalogeniden in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Alkyltrimethylzinn oder Zinntrimethyl (K., S.; BULLARD, VINGEE, *Am. Soc.* **51**, 892); beim Behandeln mit Trimethylzinnhalogeniden erhält man Zinntrimethyl (K., S.). Bei der Umsetzung mit 1.4-Dichlor-benzol in flüssigem Ammoniak + Äther entsteht p-Phenylen-bis-trimethylstannan $C_6H_4[Sn(CH_3)_3]_2$ (K., S.). Gibt bei der Einw. von Äthylenchlorid in flüssigem Ammoniak Zinntrimethyl und Äthylen (K., S.). Liefert beim Behandeln mit Brombenzol in flüssigem Ammoniak neben wenig Trimethylphenylstannan hauptsächlich Benzol und eine Verbindung, die vielleicht als Tris-trimethylstannyl-amin aufzufassen ist und bei der Hydrolyse an feuchter Luft in Trimethylzinnhydroxyd übergeht (BULLARD, ROBINSON, *Am. Soc.* **49**, 1370).

Tetramethylstannan, Zinntetramethyl, Tetramethylzinn $C_4H_{12}Sn = (CH_3)_4Sn$ (H 631; E I 583). *B.* Beim Erwärmen einer 14% Natrium enthaltenden Zinn-Natrium-Legierung mit Methylchlorid im geschlossenen Gefäß auf 50° (Standard Development Comp., D.R.P. 428637; *Frdl.* **15**, 86). Aus Dinatrium-dimethylstannid und Methyljodid in flüssigem Ammoniak (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2570). Neben Dimethylzinnoxyd bei längerem Erhitzen von Trimethylzinnhydroxyd im Vakuum auf 100° (BULLARD, ROBINSON, *Am. Soc.* **49**, 1371; KRAUS, BULLARD, *Am. Soc.* **51**, 3606) oder von Bis-trimethylzinn-oxyd im Vakuum auf 190° (K., B., *Am. Soc.* **51**, 3607). Entsteht ferner in geringer Menge beim Erhitzen von Dimethylzinnoxyd im Vakuum über freier Flamme (K., B.). Bei mehrtägigem Erwärmen einer wäßr. Lösung von Trimethylzinnbromid mit Zink im evakuierten Gefäß auf 100° (K., NEAL, *Am. Soc.* **51**, 2404). — Kp: 77—78° (B., R.). Dampfdruck bei 25°: 112 mm, bei 35°: 168 mm (TANAKA, NAGAI, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 59 B; *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 78; *C.* **1929** I, 2514). Einfluß auf die Grenzen der Entflammbarkeit von Gemischen aus Luft und Wasserstoff: TA., NA., *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 434; **5**, 80; *C.* **1927** II, 2439; **1929** I, 2625; von Gemischen aus Luft und Äther sowie aus Luft und Dimethylcyclopentan + Isoheptan: NA., *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 665; *C.* **1928** I, 1941. Minimale Entladungsenergie bei der Funkenzündung einer Luft-Äther-Mischung in Gegenwart von Zinntetramethyl: NA., *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 671; *C.* **1928** I, 1941. — Gibt beim Behandeln mit Natrium in flüssigem Ammoniak Natriumtrimethylstannid, Natriumamid und Methan (KRAUS, SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2367). Liefert bei der Einw. von Chlor im Dunkeln unter Eiskühlung Trimethylzinnchlorid (K., CALLIS, *Am. Soc.* **45**, 2628; K., GREER, *Am. Soc.* **45**, 3079), bei der Einw. von 2 Atomen Brom bei ca. 10° Trimethylzinnbromid und wenig Dimethylzinndibromid (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2362).

Dimethyl-methylen-stannan, Zinndimethylmethylen $C_3H_8Sn = (CH_3)_2Sn{:}CH_2$. *B.* Aus Dinatrium-dimethylstannid und 1 Mol Methylenchlorid in flüssigem Ammoniak (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2572). — Flüssigkeit. Wird beim Aufbewahren infolge Polymerisation, die durch ebullioskopische und kryoskopische Bestimmungen in Benzol nachgewiesen wurde, erst dickflüssig, dann fest. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Oxydiert sich leicht an der Luft unter Bildung eines unlöslichen weißen Pulvers. Gibt beim Behandeln mit Salzsäure Trimethylzinnchlorid und Dimethylzinndichlorid. Bei der Einw. von Brom entsteht neben anderen Produkten Methylbromid.

2. Äthylstannan $C_2H_8Sn = C_2H_5\cdot SnH_3$.

Dimethyläthylstannan, Zinndimethyläthyl $C_4H_{12}Sn = C_2H_5\cdot SnH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Dimethyläthylzinnbromid mit 2 Atomen Natrium in flüssigem Ammoniak und läßt auf die entstandene Natriumverbindung Ammoniumbromid einwirken (BULLARD, VINGEE, *Am. Soc.* **51**, 893). — Kp: 90°. — Oxydiert sich an der Luft zu Dimethyläthylzinnhydroxyd.

Trimethyläthylstannan, Zinntrimethyläthyl $C_5H_{14}Sn = C_2H_5\cdot Sn(CH_3)_3$ (H 632). *B.* Aus Natriumtrimethylstannid und Äthylbromid in flüssigem Ammoniak (BULLARD, VINGEE, *Am. Soc.* **51**, 892). — Gibt beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff Dimethyläthylzinnbromid (B., V.). Bei der Einw. von Jod entstehen nicht Trimethylzinnjodid und Äthyljodid, sondern Dimethyläthylzinnjodid und Methyljodid (POPE, PEACHEY, *Pr. chem. Soc.* **16** [1900], 42; NAUMOW, MANULKIN, *Ž. obšč. Chim.* **5**, 285; *C.* **1935** II, 2202; vgl. a. GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50** [1917], 1804).

Dimethyldiäthylstannan, Zinndimethyldiäthyl $C_6H_{16}Sn = (C_2H_5)_2Sn(CH_3)_2$ (H 632). Gibt bei der Einw. von Thallium(III)-chlorid in siedendem Äther Diäthylthalliumchlorid, Thallium(I)-chlorid und wenig Dimethylzinndichlorid (GODDARD, *Soc.* **123**, 1171).

Tetraäthylstannan, Zinntetraäthyl, Tetraäthylzinn $C_8H_{20}Sn = (C_2H_5)_4Sn$ (H 632; E I 583). Zur Darstellung aus Zinntetrachlorid und Äthylmagnesiumbromid in Äther vgl. E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 315. — Kp_{768}: 180,5—181,5° (korr.) (GARNER, SUGDEN, *Soc.* **1929**, 1301). D_4^t zwischen 15° (1,202) und 64° (1,147): G., S. Oberflächenspannung zwischen 13,5° (26,22 dyn/cm) und 77,5° (20,41 dyn/cm): G., S. Parachor: G., S. Antiklopfwirkung im Verbrennungsmotor: MIDGLEY, BOYD, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 896; *C.* **1923** II, 935. — Liefert beim Kochen mit Thallium(III)-chlorid in Äther Diäthylthalliumchlorid, Diäthylzinndichlorid und Thallium(I)-chlorid (D. GODDARD, A. E. GODDARD, *Soc.* **121**, 259). — Bestimmung des Zinngehalts durch Überführung in Zinndioxyd: GILMAN, KING, *Am. Soc.* **51**, 1214.

3. Verbindungen, die vom Typus $RSnH_2\cdot OH$ ableitbar sind.

1. Verbindung $CH_6OSn = CH_3\cdot SnH_2\cdot OH$.

Trimethylzinnhydroxyd $C_3H_{10}OSn = (CH_3)_3Sn\cdot OH$ (H 633; E I 585). Ist auf Grund der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol assoziiert (KRAUS, BULLARD, *Am. Soc.* **51**, 3608). — *B.* Die Salze entstehen: Aus Zinntrimethyl durch Einw. von Jod in

Benzol (K., Sessions, *Am. Soc.* **47**, 2364) oder von Quecksilber(II)-chlorid in Äther (K., S.). Durch Addition von Chlorwasserstoff an Zinndimethylmethylen (K., Greer, *Am. Soc.* **47**, 2573). Beim Behandeln von Trimethylstannan mit konz. Salzsäure (K., G., *Am. Soc.* **44**, 2632). Aus Zinntetramethyl beim Behandeln mit Chlor im Dunkeln unter Kühlung (K., Callis, *Am. Soc.* **45**, 2628; K., G., *Am. Soc.* **45**, 3079) oder mit Brom bei ca. 10° (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2362). Bei der Einw. von Brom auf Trimethylphenylstannan in Benzol + Tetrachlorkohlenstoff bei 0° (Bullard, Robinson, *Am. Soc.* **49**, 1372) oder auf Trimethylbenzylstannan in Äther unter Kühlung mit flüssigem Ammoniak (K., B., *Am. Soc.* **48**, 2135). Beim Behandeln von p-Phenylen-bis-trimethylstannan mit Jod in Benzol (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2365). Aus Bis-trimethylzinn-oxyd bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2363). — Darstellung der freien Base aus dem Bromid durch Erwärmen mit 55%iger Natronlauge: K., B., *Am. Soc.* **51**, 3606; durch Schütteln mit konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge: Hein, Meininger, *Z. anorg. Ch.* **145**, 111. — Krystalle (aus Chloroform). F: 118—118,8° (Zers.) (Bullard, Robinson, *Am. Soc.* **49**, 1371). Sublimiert oberhalb 80° (Kraus, B., *Am. Soc.* **51**, 3605). Kp: 250° (H., M.). Leicht löslich in Wasser (K., B., *Am. Soc.* **51**, 3605). Elektrische Leitfähigkeit wäßriger und methylalkoholischer Lösungen bei 25°: H., M.

Trimethylzinnhydroxyd zerfällt bei 3-tägigem Erhitzen im Vakuum auf dem Wasserbad unter Bildung von Zinntetramethyl, Dimethylzinnoxyd und Wasser (Bullard, Robinson, *Am. Soc.* **49**, 1371; Kraus, B., *Am. Soc.* **51**, 3606). Das Chlorid bzw. Bromid liefert in flüssigem Ammoniak bei der Einw. von 1 Atom Natrium Zinntrimethyl (K., Sessions, *Am. Soc.* **47**, 2362; K., B., *Am. Soc.* **48**, 2132; vgl. K., *R.* **42**, 589), bei der Einw. von 2 Atomen Natrium Natriumtrimethylstannid (K., Greer, *Am. Soc.* **44**, 2630; K., S.). Bei mehrtägigem Erwärmen des Bromids in wäßr. Lösung mit Zink im evakuierten Gefäß im Wasserbad erhält man Zinntetramethyl, Trimethylzinnhydroxyd und metallisches Zinn (K., Neal, *Am. Soc.* **51**, 2404). Das Chlorid gibt beim Behandeln mit Chlor unter Ausschluß von Sonnenlicht Dimethylzinndichlorid; das Bromid reagiert analog mit Brom (K., G., *Am. Soc.* **47**, 2569). Die Halogenide reagieren mit Natriumtrimethylstannid in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Hexamethyldistannan bzw. Zinntrimethyl (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2365); bei der Umsetzung mit Natriumtriphenylgermanid entsteht in entsprechender Weise die Verbindung $(CH_3)_3Sn\cdot Ge(C_6H_5)_3$ (Syst. Nr. 2333a) (K., Foster, *Am. Soc.* **49**, 466).

Trimethylzinnchlorid $(CH_3)_3Sn\cdot Cl$. Nadeln (aus Petroläther). F: 37° (Kraus, Callis, *Am. Soc.* **45**, 2628; K., *R.* **42**, 590). Sehr leicht löslich in vielen organischen und anorganischen Lösungsmitteln (K., Greer, *Am. Soc.* **45**, 3079; K.). Schmelzpunkte von Gemischen mit Anilin: K., G., *Am. Soc.* **45**, 3080. Leitet im flüssigen Zustand sowie in nichtbasischen Lösungsmitteln auch von hoher Dielektr.-Konst. wie z. B. Nitrobenzol den elektrischen Strom äußerst wenig (K., C., *Am. Soc.* **45**, 2626; K., G., *Am. Soc.* **45**, 2947, 2953, 2954). Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 25°: K., C.; in Gemischen aus Nitrobenzol und Pyridin, aus Aceton und 95%igem Alkohol sowie aus Aceton und Pyridin bei 25°: K., G., *Am. Soc.* **45**, 2947, 2949, 2950. Elektrische Dissoziationskonstante k in absol. Alkohol bei 25°: $0,349 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit bestimmt) (K., C.). Nimmt beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak 2(?) Mol Ammoniak auf (K., G., *Am. Soc.* **45**, 3079). — $(CH_3)_3Sn\cdot Cl + NH_3$. *B.* Beim Überleiten von Ammoniak über das Chlorid bei Zimmertemperatur (Kraus, Greer, *Am. Soc.* **45**, 3079). Sublimiert unter gewöhnlichem Druck oberhalb 100° (K., *R.* **42**, 590; K., G.). — $2(CH_3)_3Sn\cdot OH + (CH_3)_3Sn\cdot Cl$. Formulierung als $[(CH_3)_3Sn]_3OCl + H_2O$: Harada, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 108; *C.* **1927** II, 237; vgl. Kraus, Bullard, *Am. Soc.* **52** [1930], 4057. *B.* Aus 1 Mol Trimethylzinnchlorid und 2 Mol Trimethylzinnhydroxyd in heißem Benzol oder besser in Chloroform bei Zimmertemperatur (K., H., *Am. Soc.* **47**, 2418; K., B., *Am. Soc.* **52**, 4056). Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und anderen nichtionisierenden Lösungsmitteln (K., H.). — $(CH_3)_3Sn\cdot OH + (CH_3)_3Sn\cdot Cl + H_2O$. Formulierung als $[(CH_3)_3Sn]_2O + HCl + H_2O$: Harada, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 106; *C.* **1927** II, 237. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Trimethylzinnhydroxyd und Trimethylzinnchlorid in heißem Alkohol oder Benzol (Kraus, H., *Am. Soc.* **47**, 2419; H., *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 108). Krystalle. F: ca. 90° (langsame Zersetzung). Löslich in Wasser.

Trimethylzinnbromid $(CH_3)_3Sn\cdot Br$. Krystalle. F: 27° (Kraus, Sessions, *Am. Soc.* **47**, 2362). Kp: 163—164° (Hein, Meininger, *Z. anorg. Ch.* **145**, 111), 165° (K., S.). — $(CH_3)_3Sn\cdot Br + NH_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung des Bromids in Petroläther in der Kälte (Kraus, Sessions, *Am. Soc.* **47**, 2362; vgl. a. Bullard, Robinson, *Am. Soc.* **49**, 1372). — $2(CH_3)_3Sn\cdot OH + (CH_3)_3Sn\cdot Br$. Formulierung als $[(CH_3)_3Sn]_3OBr + H_2O$: Harada, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 108; *C.* **1927** II, 237; Kraus, Bullard, *Am. Soc.* **52** [1930], 4057. *B.* Aus 1 Mol Trimethylzinnbromid und 2 Mol Trimethylzinnhydroxyd in heißem Benzol oder besser in Chloroform bei Zimmertemperatur (K., H., *Am. Soc.* **47**, 2418; K., B., *Am. Soc.* **52**, 4056). Bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Trimethylzinnbromid in Zinntetramethyl an der Luft (K., H.). Bei der Oxy-

dation eines Gemisches aus Zinntrimethyl und Trimethylzinnbromid in feuchtem Benzol mit Luftsauerstoff im Dunkeln (K., H.). Nadeln. F: 115° (Zers.) (K., B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in nichtionisierenden Lösungsmitteln (K., H.). — $(CH_3)_3Sn\cdot OH + (CH_3)_3Sn\cdot Br + H_2O$. Formulierung als $[(CH_3)_3Sn]_2O + HBr + H_2O$: HARADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 106; *C.* **1927** II, 237. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Trimethylzinnhydroxyd und Trimethylzinnbromid in heißem Alkohol oder Bis-trimethylzinn-oxyd und Bromwasserstoffsäure (KRAUS, H., *Am. Soc.* **47**, 2418; H., *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 107). F: 210—211° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

Trimethylzinnjodid $(CH_3)_3Sn\cdot I$. Ist bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar (KRAUS, CALLIS, *Am. Soc.* **45**, 2626). Thermische Analyse des Systems mit Anilin: K., GREER, *Am. Soc.* **45**, 3081. Leitet in flüssigem Zustand sowie in Benzol, Äther, Essigester und anderen nichtbasischen Lösungsmitteln auch von hoher Dielektr.-Konst. wie z. B. Nitrobenzol den elektrischen Strom äußerst wenig (K., C.). Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol, Isoamylalkohol, Benzylalkohol, Aceton und Pyridin bei 25°: K., C. Nimmt beim Einleiten von Ammoniak in äther. Lösung oder beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak 2(?) Mol Ammoniak auf (K., G.). — $2(CH_3)_3Sn\cdot OH + (CH_3)_3Sn\cdot I$. Formulierung als $[(CH_3)_3Sn]_3OI + H_2O$: HARADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 108; *C.* **1927** II, 237; vgl. KRAUS, BULLARD, *Am. Soc.* **52** [1930], 4057. *B.* Analog wie $2(CH_3)_3Sn\cdot OH + (CH_3)_3Sn\cdot Br$ (S. 1011) (K., H., *Am. Soc.* **47**, 2417, 2418; K., B., *Am. Soc.* **52**, 4056). Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 143° und schmilzt dann bei ca. 150°; die Temperaturen hängen von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab (H.; vgl. K., H.). Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und anderen nichtionisierenden Lösungsmitteln (K., H.; H.). Liefert beim Erhitzen auf ca. 150° Trimethylzinnhydroxyd und Trimethylzinnjodid (H.). Beim Behandeln mit 1 Atom Natrium oder 1 Mol Natriumtrimethylstannid in flüssigem Ammoniak erhält man Bis-trimethylzinn-oxyd und Zinntrimethyl (H.). Gibt in wäßr. Lösung bei der Einw. von Silberoxyd Trimethylzinnhydroxyd (H.). — $(CH_3)_3Sn\cdot OH + (CH_3)_3Sn\cdot I + H_2O$. Formulierung als $[(CH_3)_3Sn]_2O + HI + H_2O$: HARADA, *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 106; *C.* **1927** II, 237. *B.* Analog $(CH_3)_3Sn\cdot OH + (CH_3)_3Sn\cdot Br + H_2O$ (s. o.) (KRAUS, H., *Am. Soc.* **47**, 2418; H., *Bl. chem. Soc. Japan* **2**, 107). Krystalle (aus Alkohol). F: 221° (Zers.) (K., H.; H.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (H.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und anderen nichtionisierenden Lösungsmitteln (K., H.; H.). Liefert in wäßr. Lösung beim Behandeln mit Silberoxyd Trimethylzinnhydroxyd (H.).

Bis-trimethylzinn-oxyd $C_6H_{18}OSn_2 = [(CH_3)_3Sn]_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Zinntrimethyl an der Luft (KRAUS, SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2363). — Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (K., S.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 190° Zinntetramethyl, Dimethylzinnoxyd und gasförmige Produkte (K., BULLARD, *Am. Soc.* **51**, 3607). Gibt beim Behandeln mit konz. Bromwasserstoffsäure Trimethylzinnbromid, beim Behandeln mit Schwefelsäure das entsprechende Sulfat (K., S.).

Bis-trimethylzinn-sulfid $C_6H_{18}SSn_2 = [(CH_3)_3Sn]_2S$. *B.* Aus Zinntrimethyl und Schwefel in Benzol (KRAUS, SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2364). — Hellgelbes Öl von scharfem, unangenehmem Geruch; erstarrt beim Abkühlen zu Blättchen vom Schmelzpunkt 6°. Kp_{759}: 233,5—235,5° (korr.; geringe Zersetzung). D^{25}: 1,649. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — An der Luft erfolgt (vermutlich durch Oxydation) Bildung eines Niederschlages. Zersetzt sich beim Behandeln mit Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; bei der Einw. von Salpetersäure wird Schwefel abgeschieden.

2. Verbindung $C_2H_8OSn = C_2H_5\cdot SnH_2\cdot OH$.

Dimethyläthylzinnhydroxyd $C_4H_{12}OSn = (CH_3)_2(C_2H_5)Sn\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Brom auf Trimethyläthylstannan in Tetrachlorkohlenstoff (BULLARD, VINGEE, *Am. Soc.* **51**, 893). Analog entsteht das Jodid aus Trimethyläthylstannan und Jod (CAHOURS, *A.* **122** [1862], 60; POPE, PEACHEY, *Pr. chem. Soc.* **16** [1900], 42; vgl. GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50** [1917], 1804; NAUMOW, MANULKIN, *Ž. obšč. Chim.* **5**, 285; *C.* **1935** II, 2202). Die freie Base erhält man aus dem Bromid beim Behandeln mit 30%iger Natronlauge (B., V., *Am. Soc.* **51**, 894). — Hygroskopische Krystalle. — Das Bromid gibt beim Einleiten von Ammoniak in Tetrachlorkohlenstoff einen weißen, zersetzlichen Niederschlag (B., V.). Behandelt man das Bromid in flüssigem Ammoniak mit 2 Atomen Natrium und läßt auf die entstandene Natriumverbindung Ammoniumbromid einwirken, so erhält man Dimethyläthylstannan (B., V.). — Dimethyläthylzinnbromid $C_4H_{11}Sn\cdot Br$. Kp: 175—180° (B., V.).

Triäthylzinnhydroxyd $C_6H_{16}OSn = (C_2H_5)_3Sn\cdot OH$ (H 633; E I 585). *B.* Beim Behandeln des Bromids mit überschüssiger konzentrierter Kaliummethylat-Lösung (HEIN, MEININGER,

Z. anorg. Ch. **145**, 112). — Kp: 269° (H., M.). Elektrische Leitfähigkeit wäßriger und methylalkoholischer Lösungen bei 25°: H., M. — Bei der Einw. von Thallium(III)-chlorid auf das Chlorid in Äther entsteht neben Thallium(I)-chlorid wenig Diäthylzinndichlorid (GODDARD, *Soc.* **123**, 1171). — Triäthylzinnbromid $C_6H_{15}Sn \cdot Br$. Kp: 218—220° (H., M.).

3. Verbindung $C_3H_{10}OSn = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Tripropylzinnhydroxyd $C_9H_{22}OSn = (C_2H_5 \cdot CH_2)_3Sn \cdot OH$ (H 634; E I 586). — Chlorid $C_9H_{21}Sn \cdot Cl$. *B.* Bei der Einw. von Zinntetrachlorid auf Propylmagnesiumjodid in Äther (DRUCE, *R.* **44**, 342).

4. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH(OH)_2$ ableitbar sind.

Dimethylzinnoxyd, Dimethylstannon $C_2H_6OSn = (CH_3)_2SnO$ und seine Salze $(CH_3)_2SnAc_2$ (H 635; E I 587). *B.* Dimethylzinnoxyd entsteht bei vorsichtiger Oxydation von polymerem Zinndimethyl mit Sauerstoff (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2574). Bei längerem Erhitzen von Trimethylzinnhydroxyd im Vakuum auf 100° (BULLARD, ROBINSON, *Am. Soc.* **49**, 1371; K., B., *Am. Soc.* **51**, 3606) oder von Bis-trimethylzinn-oxyd im Vakuum auf 190°, neben Zinntetramethyl (K., B., *Am. Soc.* **51**, 3607). Die Salze entstehen: Aus polymerem Zinndimethyl und Brom in Benzol (K., G.). Aus Trimethylzinnchlorid und Chlor oder aus Trimethylzinnbromid und Brom unter Ausschluß von Sonnenlicht (K., G., *Am. Soc.* **47**, 2569). Neben Trimethylzinnchlorid bei der Einw. von Salzsäure auf Zinndimethylmethylen (K., G., *Am. Soc.* **47**, 2573). Neben überwiegenden Mengen Diäthylthalliumchlorid beim Behandeln von Zinndimethyldiäthyl mit Thallium(III)-chlorid in siedendem Äther (GODDARD, *Soc.* **123**, 1171). Neben überwiegenden Mengen Trimethylzinnbromid bei der Einw. von 2 Atomen Brom auf Zinntetramethyl bei ca. 10° (K., SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2362). — Unschmelzbar (DRUCE, *R.* **44**, 342).

Das Oxyd liefert beim Erhitzen im Vakuum über freier Flamme Zinntetramethyl, Zinn(II)-oxyd, Zinn(IV)-oxyd und gasförmige Produkte (KRAUS, BULLARD, *Am. Soc.* **51**, 3607). Das Bromid gibt beim Behandeln mit 2 Atomen Natrium in flüssigem Ammoniak polymeres Zinndimethyl, mit 3 Atomen Natrium Dinatrium-tetramethylstannoäthan, mit 4 Atomen Natrium Dinatrium-dimethylstannid (K., GREER, *Am. Soc.* **47**, 2569, 2570). Beim Behandeln des Bromids mit 1 Mol Dinatrium-dimethylstannid in flüssigem Ammoniak entsteht polymeres Zinndimethyl, mit 2 Mol Dinatrium-dimethylstannid Dinatrium-hexamethylstannopropan (K., G.).

Salze. Dimethylzinndichlorid $(CH_3)_2SnCl_2$. F: 90° (GODDARD, *Soc.* **123**, 1171), 107° (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2569; K., BULLARD, *Am. Soc.* **51**, 3607). — $C_2H_6SnCl_2 + 4NH_3$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Ammoniak über das Chlorid, zunächst unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **133**, 92, 97). Weißes Pulver. Zersetzt sich schnell an feuchter Luft. — Dimethylzinndibromid $(CH_3)_2SnBr_2$. F: 76° (K., G.). — $C_2H_6SnBr_2 + 4NH_3$. *B.* Analog $C_2H_6SnCl_2 + 4NH_3$ (PF.). Weißes Pulver. Zersetzt sich schnell an feuchter Luft. — $C_2H_6SnI_2 + 4NH_3$. *B.* Analog $C_2H_6SnCl_2 + 4NH_3$ (PF.). Weißes Pulver. Zersetzt sich schnell an feuchter Luft.

Diäthylzinnoxyd, Diäthylstannon $C_4H_{10}OSn = (C_2H_5)_2SnO$ und seine Salze $(C_2H_5)_2SnAc_2$ (H 635; E I 588). *B.* Diäthylzinnoxyd entsteht aus Äthylstannonsäure beim Kochen in 10%iger Natronlauge (DRUCE, *Soc.* **119**, 762). Das Dichlorid erhält man aus Zinntetraäthyl (D. GODDARD, A. E. GODDARD, *Soc.* **121**, 259) oder in geringer Menge aus Triäthylzinnchlorid (A. E. GO., *Soc.* **123**, 1171) bei der Einw. von Thallium(III)-chlorid in siedendem Äther. — Unschmelzbar (D.). — Das Dijodid liefert beim Behandeln mit Thallium(III)-chlorid in siedendem Äther Diäthylzinndichlorid, metallisches Thallium, Jod und wenig Jodmonochlorid (A. E. GO.).

Salze. $C_4H_{10}SnCl_2 + 3NH_3$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Ammoniak über das Chlorid, zunächst unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur (PFEIFFER, *Z. anorg. Ch.* **133**, 92, 97, 98). Weißes Pulver. Zersetzt sich schnell an feuchter Luft. — $C_4H_{10}SnBr_2 + 4NH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PF.). Weißes Pulver. Zersetzt sich schnell an feuchter Luft. — Diäthylzinndijodid $(C_2H_5)_2SnI_2$. Detonationsverzögernde Wirkung: CHARCH, MACK, BOORD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 335; *C.* **1926** I, 3194. — $C_4H_{10}SnI_2 + 4NH_3$. *B.* Analog $C_4H_{10}SnCl_2 + 3NH_3$ (PF.). Weißes Pulver. Zersetzt sich schnell an feuchter Luft.

Dipropylzinnoxyd $C_6H_{14}OSn = (C_2H_5\cdot CH_2)_2SnO$ und seine Salze $(C_2H_5\cdot CH_2)_2SnAc_2$ (H 636; E I 588). *B.* Beim Kochen von Propylstannonsäure in 10%iger Alkalilauge (Druce, *Chem. N.* **127**, 307; *C.* **1924** I, 894). — Amorph. Unschmelzbar. Unlöslich in Alkalilaugen. — Gibt mit Säuren die entsprechenden Salze. — $C_6H_{14}SnCl_2 + 4NH_3$. *B.* Beim Überleiten von trocknem Ammoniak über das Chlorid, zunächst unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur (Pfeiffer, *Z. anorg. Ch.* **133**, 92, 97, 99). Weißes Pulver. Zersetzt sich schnell an feuchter Luft. — $C_6H_{14}SnBr_2 + 4NH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Pf.). Weißes Pulver. Zersetzt sich schnell an feuchter Luft.

Diisopropylzinnoxyd $C_6H_{14}OSn = [(CH_3)_2CH]_2SnO$ und seine Salze $(C_3H_7)_2SnAc_2$ (H 636). *B.* Beim Kochen von Isopropyljodid mit alkoholisch-alkalischer Kaliumstannit-Lösung (Druce, *Soc.* **121**, 1859, 1861). Aus Isopropylstannonsäure beim Kochen in 10%iger Kalilauge (D.). — Amorph. Unschmelzbar. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln und in Alkalilaugen. — Gibt mit heißen konzentrierten Säuren die entsprechenden Salze. — Diisopropylzinndichlorid $(C_3H_7)_2SnCl_2$. Die Beziehungen zu dem entsprechenden Salz von Cahours, Demarçay (H 636) sind nicht geklärt. Zerfließliche Krystalle (aus Benzol). F: 80—84° (Druce, *Soc.* **121**, 1862). Löslich in Wasser, Alkohol, heißem Benzol und heißem Eisessig. Entwickelt beim Erhitzen den für Trialkylzinnhalogenide charakteristischen Geruch. Gibt bei der Hydrolyse in siedendem Wasser das Oxychlorid. — Diisopropylzinndibromid $(C_3H_7)_2SnBr_2$. Hellgelbe, hygroskopische Krystalle. F: ca. 54° (D.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser zersetzt.

5. Stannonsäuren.

[Verbindungen $R\cdot SnO\cdot OH$ bzw. $R\cdot Sn(OH)_3$.]

1. Methylstannonsäure $CH_4O_2Sn = CH_3\cdot SnO\cdot OH$ (H 637). Auffassung als trimolekulare Methylstannonsäure $CH_3\cdot(HO)Sn{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot Sn(CH_3)(OH)}{O\cdot Sn(CH_3)(OH)}}{>}O$: Lambourne, *Soc.* **121**, 2535; **125**, 2013. — *B.* Zur Bildung aus Methyljodid und alkoholisch-alkalischer Kaliumstannit-Lösung vgl. Druce, *Chem. N.* **120**, 229; *C.* **1920** III, 249; L., *Soc.* **121**, 2536. — Löslich in Ammoniak und Kalkwasser sowie in Weinsäure-Lösung (D.). — Liefert beim Erhitzen unter Luftausschluß Zinn(IV)-oxyd und Methan (D.). Verbindungen, die bei der Einw. von Carbonsäuren entstehen, s. u.

Verbindung $C_8H_{14}O_{12}Sn_3$ („Pentaformyl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. Lambourne, *Soc.* **121**, 2535. — *B.* Beim Eintragen von Methylstannonsäure in siedende Ameisensäure (L., *Soc.* **121**, 2538). — Nadeln (aus Ameisensäure). Beginnt bei ca. 240° sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser. — Wird durch siedendes Wasser vollständig hydrolysiert. Liefert bei kurzem Erwärmen mit Ameisensäure und überschüssigem Alkohol auf dem Wasserbad die Triformyl-Verbindung $C_6H_{12}O_9Sn_3$ (Rhomben; zersetzt sich bei ca. 270°, ohne zu schmelzen; unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln).

Verbindung $C_9H_{18}O_9Sn_3$ („Triacetyl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. Lambourne, *Soc.* **121**, 2535. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (L.). — *B.* Beim Behandeln von Methylstannonsäure mit der berechneten Menge Eisessig oder besser beim Erwärmen der Pentaacetyl-Verbindung (s. u.) mit Eisessig und überschüssigem Alkohol auf dem Wasserbad (L., *Soc.* **121**, 2537, 2538). — Rhomben. Zersetzt sich bei ca. 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch siedendes Wasser vollständig hydrolysiert.

Verbindung $C_{13}H_{24}O_{12}Sn_3$ („Pentaacetyl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. Lambourne, *Soc.* **121**, 2535. — *B.* Beim Kochen von Methylstannonsäure oder der Triacetyl-Verbindung (s. o.) mit überschüssigem Eisessig (L., *Soc.* **121**, 2537, 2538). — Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 250°, ohne zu schmelzen. — Wird durch viel Wasser vollständig hydrolysiert.

Verbindung $C_{13}H_{19}O_{12}Cl_5Sn_3$ („Penta-chloracetyl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. Lambourne, *Soc.* **121**, 2535. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (L.). — *B.* Beim Eintragen von Methylstannonsäure in siedende Chloressigsäure (L., *Soc.* **121**, 2538). — Rhomboeder (aus Benzol). F: 214—224° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton. — Wird durch Wasser hydrolysiert.

Verbindung $C_{13}H_{14}O_{12}Cl_{10}Sn_3$ („Penta-dichloracetyl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. Lambourne, *Soc.* **125**, 2013. Das Mol.-Gew. ist hygroskopisch in Campher bestimmt (L.). — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (L., *Soc.* **125**, 2014). — Plättchen

(aus Benzol). F: 235—240° (Zers.). Löslich in heißem Benzol und heißem Alkohol. — Wird durch Wasser oder Alkohol hydrolysiert.

Verbindung $C_{18}H_{34}O_{12}Sn_3$ („Pentapropionyl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. LAMBOURNE, *Soc.* **125**, 2013. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (L.). — *B.* Beim Eintragen von Methylstannonsäure in siedende Propionsäure (L., *Soc.* **125**, 2015). — Plättchen. Schmilzt bei 156—157°, wird bei 160° wieder fest und schmilzt erneut bei ca. 240°. Löslich in Benzol und heißem Alkohol. — Wird durch Wasser vollständig hydrolysiert.

Verbindung $C_{24}H_{48}O_{18}Sn_6$ („Hexapropionyl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. LAMBOURNE, *Soc.* **125**, 2014. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (L.). — *B.* Beim Kochen einer Lösung von Methylstannonsäure oder der Pentapropionyl-Verbindung (s. o.) in Propionsäure mit Alkohol (L., *Soc.* **125**, 2014, 2015). — Rhomben. Schmilzt teilweise bei ca. 246° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in siedendem Alkohol und Aceton. — Wird bei längerem Kochen mit Alkohol vollständig hydrolysiert.

Verbindung $C_{23}H_{44}O_{12}Sn_3$ („Pentabutyryl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. LAMBOURNE, *Soc.* **125**, 2013. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (L.). — *B.* Analog der Pentapropionyl-Verbindung (s. o.)(L., *Soc* **125**, 2015). — Krystalle. F: 105°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und heißem Alkohol. — Wird durch Wasser vollständig hydrolysiert.

Verbindung $C_{30}H_{60}O_{18}Sn_6$ („Hexabutyryl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. LAMBOURNE, *Soc.* **125**, 2014. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (L.). — *B.* Analog der Hexapropionyl-Verbindung (s. o.) (L., *Soc.* **125**, 2014, 2015). — Rhomben. F: 180°. Sehr leicht löslich in Benzol.

Verbindung $C_{23}H_{44}O_{12}Sn_3$ („Pentaisobutyryl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. LAMBOURNE, *Soc.* **125**, 2013. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (L.). — *B.* Analog der Pentapropionyl-Verbindung (s. o.) (L., *Soc.* **125**, 2015). — Prismen. F: 194°. Löslich in Benzol, Äther, Chloroform und heißem Alkohol. — Wird durch Wasser vollständig hydrolysiert. Liefert beim Kochen mit Alkohol die Hexaisobutyryl-Verbindung $C_{30}H_{60}O_{18}Sn_6$ (Plättchen; F: ca. 260°; löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer in heißem Alkohol).

Verbindung $C_{38}H_{34}O_{12}Sn_3$ („Pentabenzoyl-Verbindung"). Zur Formulierung vgl. LAMBOURNE, *Soc.* **121**, 2535. — *B.* Beim Erhitzen von Methylstannonsäure mit Benzoesäure auf 200° (L., *Soc.* **121**, 2539). — Rhomboeder (aus Aceton). F: ca. 272°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigester, leicht löslich in Alkohol.

Methyltrichlorstannan, Methylzinntrichlorid $CH_3Cl_3Sn = CH_3\cdot SnCl_3$ (H 637; E I 589). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Methylenchlorid mit Zinnspänen im Rohr, anfangs auf 185—190°, dann auf 215—220° (KOTSCHESCHKOW, *B.* **61**, 1663; Ж. **60**, 1196). — F: 42—43° (K.). — Gibt beim Erwärmen mit Alkalilaugen die entsprechenden Alkalisalze der Methylstannonsäure (DRUCE, *Chem. N.* **120**, 229; *C.* **1920** III, 249).

Methyltribromstannan, Methylzinntribromid $CH_3Br_3Sn = CH_3\cdot SnBr_3$ (H 637; E I 589). *B.* Beim Erhitzen von Methylenbromid mit Zinnspänen im Rohr, anfangs auf 180—190°, dann auf 215—220° (KOTSCHESCHKOW, *B.* **61**, 1661; Ж. **60**, 1194). — F: 52° (DRUCE, *Chem. N.* **120**, 229; *C.* **1920** III, 249), 53° (K.). Kp_{746}: 210—211° (korr.; geringe Zersetzung) (K.). — Liefert beim Erwärmen mit Alkalilaugen die entsprechenden Alkalisalze der Methylstannonsäure (D.).

Methyltrijodstannan, Methylzinntrijodid $CH_3I_3Sn = CH_3\cdot SnI_3$ (H 637). F: 82° (DRUCE, *Chem. N.* **120**, 229; *C.* **1920** III, 249). — Riecht stechend knoblauchartig.

2. Äthylstannonsäure $C_2H_6O_2Sn = C_2H_5\cdot SnO\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Äthylbromid auf eine alkoholisch-alkalische Kaliumstannit-Lösung (DRUCE, *Soc.* **119**, 760). — Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen gelblichbraun, durchsichtig und hornartig wird. Unschmelzbar. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Xylol, Alkohol, Äther, Eisessig und Anilin, löslich in verd. Mineralsäuren. Die frisch dargestellte Säure löst sich in Alkalilaugen; beim Aufbewahren wird sie fast alkaliunlöslich. — Gibt beim Erhitzen unter Luftausschluß Äthan, Äthylalkohol, Zinn(II)-oxyd, Zinn(IV)-oxyd und geringe Mengen Wasser und Äthylen(?). Liefert beim Kochen in 10%iger Natronlauge Diäthylzinnoxyd. — $NaC_2H_5O_2Sn$. Besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Kaliumsalz. — $KC_2H_5O_2Sn$. Zerfließliche Tafeln. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch und trübt sich infolge Hydrolyse. — $Cu(C_2H_5O_2Sn)_2$. Grünlichblauer Niederschlag. Unschmelzbar. Löslich in Säuren unter Zersetzung. — $Mg(C_2H_5O_2Sn)_2$. Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen hornartig wird und dann leicht zu einem amorphen Pulver zerfällt. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; löslich in Mineralsäuren. — $Ba(C_2H_5O_2Sn)_2$. Weißer Niederschlag. — Über basische Salze der Äthylstannonsäure vgl. DRUCE.

„**Äthylchlorzinnsäure**" $C_2H_7Cl_5Sn = H_2[C_2H_5\cdot SnCl_5]$. *B.* Beim Auflösen von Äthylstannonsäure in konz. Salzsäure (DRUCE, *Soc.* **119**, 759, 761; *R.* **44**, 341). — Zerfließliche Prismen. — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit Wasser. — $K_2[C_2H_5\cdot SnCl_5]$. *B.* Aus Äthylchlorzinnsäure und Kaliumchlorid in verd. Salzsäure (D., *Soc.* **119**, 762). Zerfließliche Krystalle. Unschmelzbar. Die wäßr. Lösung trübt sich beim Kochen infolge Hydrolyse. Gibt in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag.

Äthyltribromstannan, Äthylzinntribromid $C_2H_5Br_3Sn = C_2H_5\cdot SnBr_3$. *B.* Beim Auflösen von Äthylstannonsäure in Bromwasserstoffsäure (Kp: 120°) (DRUCE, *Soc.* **119**, 761; *R.* **44**, 341). — Krystalle. Wird beim Erhitzen auf 310° langsam gelblichbraun, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol. — Ist in wäßr. Lösung teilweise hydrolysiert.

3. Stannonsäuren $C_3H_8O_2Sn$.

1. ***Propylstannonsäure*** $C_3H_8O_2Sn = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SnO\cdot OH$. *B.* Bei längerer Einw. von Propylbromid auf eine alkoholisch-alkalische Kaliumstannit-Lösung (DRUCE, *Chem. N.* **127**, 307; *C.* **1924** I, 893). — Amorphes Pulver. Unschmelzbar. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Eisessig. Löslich in Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen unter Luftausschluß Zinn(II)-oxyd, Zinn(IV)-oxyd, etwas Wasser und Propylen(?) sowie geringe Mengen Propylalkohol und Propan. Gibt beim Kochen mit 10%iger Alkalilauge Dipropylzinnoxyd. — $KC_3H_7O_2Sn$. Sehr hygroskopisch. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Propyltrichlorstannan, Propylzinntrichlorid $C_3H_7Cl_3Sn = C_2H_5\cdot CH_2\cdot SnCl_3$. *B.* Beim Kochen von Propylstannonsäure mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol (DRUCE, *Chem. N.* **127**, 308; *C.* **1924** I, 894). — Zerfließliche Prismen. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ist in wäßr. Lösung hydrolysiert.

Propyltribromstannan, Propylzinntribromid $C_3H_7Br_3Sn = C_2H_5\cdot CH_2\cdot SnBr_3$. *B.* Beim Lösen von Propylstannonsäure in konz. Bromwasserstoffsäure (DRUCE, *Chem. N.* **127**, 308; *C.* **1924** I, 893). — Zerfließlich.

2. ***Isopropylstannonsäure*** $C_3H_8O_2Sn = (CH_3)_2CH\cdot SnO\cdot OH$. *B.* Analog Propylstannonsäure (s. o.) (DRUCE, *Soc.* **121**, 1859). — Amorph. Unschmelzbar. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Liefert beim Erhitzen unter Luftausschluß Isopropylalkohol, Propylen und sehr wenig Propan. Bei der Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure entsteht Zinn(IV)-jodid. Gibt beim Kochen in 10%iger Kalilauge Diisopropylzinnoxyd. — $NaC_3H_7O_2Sn$. Besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Kaliumsalz. — $KC_3H_7O_2Sn$. Zerfließliche Tafeln. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch und trübt sich infolge Hydrolyse. — Über basische Salze der Isopropylstannonsäure vgl. DRUCE.

Isopropyltribromstannan, Isopropylzinntribromid $C_3H_7Br_3Sn = (CH_3)_2CH\cdot SnBr_3$. *B.* Beim Lösen von Isopropylstannonsäure in konz. Bromwasserstoffsäure (DRUCE, *Soc.* **121**, 1861). — Sehr zerfließliche gelbe Tafeln. F: ca. 112°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in trocknem Äther. — Ist in wäßr. Lösung hydrolysiert.

6. Verbindungen, die vom Typus $R\cdot SnH_2\cdot SnH_3$ ableitbar sind, Distannane.

Dinatrium - tetramethyldistannan, Dinatrium - tetramethylstannoäthan $C_4H_{12}Na_2Sn_2 = NaSn(CH_3)_2\cdot Sn(CH_3)_2Na$. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Natrium auf Dimethylzinndibromid oder auf polymeres Zinndimethyl in flüssigem Ammoniak (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2569, 2570). — Wurde nicht isoliert. Die Lösung in flüssigem Ammoniak ist dunkelrot (K., G.). — Liefert bei der Einw. von 2 Atomen Natrium in flüssigem Ammoniak Dinatrium-dimethylstannid (K., G.). Gibt beim Behandeln mit Methyljodid in flüssigem Ammoniak Hexamethylstannoäthan (K., G.). Bei der Umsetzung mit Trimethylzinnbromid in flüssigem Ammoniak erhält man Dekamethylstannobutan (K., NEAL, *Am. Soc.* **51**, 2406).

Hexamethyldistannan, Hexamethylstanno-äthan, Dizinnhexamethyl $C_6H_{18}Sn_2 = (CH_3)_3Sn\cdot Sn(CH_3)_3$ bzw. **Zinntrimethyl** $C_3H_9Sn = (CH_3)_3Sn$. Die ebullioskopische Bestimmung des Mol.-Gew. in Benzol ergibt, daß Zinntrimethyl bei geringen Konzentrationen in der monomolekularen, bei höheren Konzentrationen in der dimolekularen Form vorliegt (KRAUS, SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2363); bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol findet

man den für die dimolekulare Form berechneten Wert (K., BULLARD, *Am. Soc.* **48**, 2133). — *B.* Aus Natriumtrimethylstannid und Trimethylzinnhalogenid in flüssigem Ammoniak (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2365). Aus Dinatrium-tetramethylstannoäthan und Methyljodid in flüssigem Ammoniak (K., GREER, *Am. Soc.* **47**, 2570). Bei der Reduktion von Trimethylzinnchlorid oder -bromid mit 1 Atom Natrium in flüssigem Ammoniak (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2362; K., B., *Am. Soc.* **48**, 2132; vgl. K., *R.* **42**, 589). Aus Natriumtrimethylstannid bei der Einw. von Äthylenchlorid in flüssigem Ammoniak (K., S., *Am. Soc.* **47**, 2366). Beim Behandeln von Trimethylzinnphenolat (Syst. Nr. 519) mit 1 Atom Natrium in flüssigem Ammoniak (K., NEAL, *Am. Soc.* **51**, 2406). — Krystalle, die bei 23° zu einer beweglichen Flüssigkeit zusammenschmelzen (K., S.). Kp_{756}: 182° (korr.); bei der Destillation an der Luft erfolgt Entzündung, in indifferenter Atmosphäre geringe Zersetzung (K., S.). D^{25}: 1,570 (K., S.).

Oxydiert sich an der Luft zu Bis-trimethylzinn-oxyd; reagiert analog mit Schwefel in Benzol unter Bildung von Bis-trimethylzinn-sulfid (KRAUS, SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2363, 2364). Gibt beim Behandeln mit Natrium in flüssigem Ammoniak Natriumtrimethylstannid. Liefert bei der Einw. von Halogen bei Zimmertemperatur die entsprechenden Trimethylzinnhalogenide; die Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid in Äther führt ebenfalls zu Trimethylzinnchlorid.

1.1.1-Trimethyl-2.2.2-triäthyl-distannan, symm. Trimethyltriäthylstannoäthan $C_9H_{24}Sn_2 = (CH_3)_3Sn\cdot Sn(C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natriumtrimethylstannid und Triäthylzinnbromid oder -jodid sowie aus nicht näher beschriebenem Natriumtriäthylstannid und Trimethylzinnbromid in flüssigem Ammoniak (KRAUS, SESSIONS, *Am. Soc.* **47**, 2366; K., BULLARD, *Am. Soc.* **48**, 2133). Entsteht anscheinend beim Kochen von Hexamethylstannoäthan mit Hexaäthylstannoäthan in Benzol (K., B., *Am. Soc.* **48**, 2134). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht bis —60° (K., B.). Kp_{748}: 235° (K., S.). D^{20}: 1,431 (K., S.).

7. C-Zinn-Verbindungen weiterer Klassen.

Dinatrium-hexamethyltristannan, Dinatrium-hexamethylstannopropan $C_6H_{18}Na_2Sn_3 = NaSn(CH_3)_2\cdot Sn(CH_3)_2\cdot Sn(CH_3)_2Na$. *B.* Aus Dimethylzinndibromid und 2 Mol Dinatrium-dimethylstannid in flüssigem Ammoniak (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2570). — Wurde nicht isoliert. Die Lösung in flüssigem Ammoniak ist orangerot. — Liefert in flüssigem Ammoniak beim Behandeln mit Äthylbromid symm. Hexamethyl-diäthylstannopropan, beim Behandeln mit Trimethylzinnbromid Dodekamethylstannopentan.

symm. Hexamethyl-diäthyl-tristannan, symm. Hexamethyl-diäthyl-stannopropan $C_{10}H_{28}Sn_3 = C_2H_5\cdot Sn(CH_3)_2\cdot Sn(CH_3)_2\cdot Sn(CH_3)_2\cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2571). — *B.* Aus Dinatriumhexamethylstannopropan und Äthylbromid in flüssigem Ammoniak (K., G.). — An der Luft unbeständiges Öl. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation.

Dekamethyltetrastannan, Dekamethylstannobutan $C_{10}H_{30}Sn_4 = (CH_3)_3Sn\cdot Sn(CH_3)_2\cdot Sn(CH_3)_2\cdot Sn(CH_3)_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (KRAUS, NEAL, *Am. Soc.* **51**, 2406). — *B.* Aus Dinatrium-tetramethylstannoäthan und Trimethylzinnbromid in flüssigem Ammoniak (K., N.). — Viscose Flüssigkeit. — Oxydiert sich leicht unter Bildung eines festen Produkts.

Dodekamethylpentastannan, Dodekamethylstannopentan $C_{12}H_{36}Sn_5 = (CH_3)_3Sn\cdot[Sn(CH_3)_2]_3\cdot Sn(CH_3)_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **47**, 2571). — *B.* Aus Dinatrium-hexamethylstannopropan und Trimethylzinnbromid in flüssigem Ammoniak (K., G.). — Öl. [PALLUTZ]

XXIII. C-Blei-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part I: A. E. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 332. — J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 274. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 372. — CALINGAERT, The organic compounds of lead, *Chem. Rev.* **2**, 43.

1. Verbindungen, die vom Typus $R\cdot PbH_3$ ableitbar sind, Plumbane.

1. Methylplumban $CH_6Pb = CH_3\cdot PbH_3$.

Tetramethylplumban, Bleitetramethyl, Tetramethylblei $C_4H_{12}Pb = (CH_3)_4Pb$ (H 639; E I 591). *B.* Bei der Bildung nach GRÜTTNER, KRAUSE (*B.* **49** [1916], 1420) entsteht intermediär Bleitrimethyl, das sich beim Destillieren in Blei und Bleitetramethyl spaltet (KRAUSE, *B.* **62**, 1878). — Dampfdruck bei 25°: 31 mm, bei 35°: 51 mm (TANAKA, NAGAI, *J. Soc. chem. Ind. Japan Spl.* **32**, 59 B; *Pr. Acad. Tokyo* **5**, 78; *C.* **1929** I, 2514). — Einfluß auf die Entflammbarkeitsgrenzen der Gemische von Luft mit Wasserstoff: TANAKA, NAGAI, *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 435; **5**, 80; *C.* **1927** II, 2439; **1929** I, 2625; von Luft mit Äther und von Luft mit Dimethylcyclopentan + Isoheptan: N., *Pr. Acad. Tokyo* **3**, 665; 666, *C.* **1928** I, 1941. Minimale Entladungsenergie bei der Funkenzündung einer Luft-Äther-Mischung in Gegenwart von Bleitetramethyl: N., *Pr. Acad. Tokyo*, **3**, 670; *C.* **1928** I, 1941. Zersetzt sich beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom im Quarzrohr unter vermindertem Druck unter Abscheidung eines Bleispiegels und intermediärer Bildung von freiem Methyl (E II **1**, 149) (PANETH, HOFEDITZ, *B.* **62**, 1336; P., H., WUNSCH, *Soc.* **1935**, 372). Die Dämpfe sind in Mischung mit Luft stark explosiv (K.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasserstoff in Benzol-Lösung unter 25 Atm. Druck bei 250° vollständig in Methan und Blei (IPATJEW, RASUWAJEW, BOGDANOW, *B.* **63** [1930], 340; Ж. **61**, 1797).

2. Äthylplumban $C_2H_8Pb = C_2H_5\cdot PbH_3$.

Methyltriäthylplumban, Bleimethyltriäthyl, Methyltriäthylblei $C_7H_{18}Pb = (C_2H_5)_3Pb\cdot CH_3$ (E I 591). Liefert mit Thallium(III)-chlorid in siedendem Äther Triäthylbleichlorid und Thallium(I)-chlorid (A. E. GODDARD, D. GODDARD, *Soc.* **121**, 485).

Tetraäthylplumban, Bleitetraäthyl, Tetraäthylblei $C_8H_{20}Pb = (C_2H_5)_4Pb$ (H 639; E I 591). *B.* Beim Erhitzen von Äthylchlorid oder Äthylbromid mit einer Legierung aus Blei und Natrium im geschlossenen Gefäß auf ca. 70° (Standard Development Comp., D. R. P. 428637; *Frdl.* **15**, 85). Bei der Einw. der Natriumbleilegierung Na_4Pb auf Äthyljodid bei 72° oder auf Äthylbromid + Pyridin bei ca. 38° unter allmählicher Zugabe von Wasser (General Motors Corp., D. R. P. 495533; *Frdl.* **16**, 71). Beim Erhitzen von Triäthylbleichlorid auf 170° (TANAKA, KUWATA, *Rep. aeron. Res. Inst. Tokyo* **2**, Nr. 15, S. 415; *C.* **1928** I, 2593). Zur Bildung aus Zinkdiäthyl und Blei(II)-chlorid vgl. MEYER, *Chem. N.* **131**, 2; *C.* **1925** II, 1421. Bei der Elektrolyse der Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkdiäthyl in überschüssigem Zinkdiäthyl an einer Bleianode in Stickstoff-Atmosphäre (HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 189, 224). — *Darst.* Man trägt trocknes Blei(II)-chlorid in äther. Äthylmagnesiumchlorid-Lösung unterhalb 5° unter starkem Rühren ein; zur Reinigung des Rohprodukts leitet man in die äther. Lösung Luft oder Sauerstoff bei Gegenwart von verd. Salzsäure ein (TA., K.). Über technische Darstellung vgl. a. G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 530. — Kp_{18}: 88—90° (IPATJEW, RASUWAJEW, BOGDANOW, *B.* **63** [1930], 342; Ж. **61**, 1799); Kp_{13}: 85,4° bis 85,7°; Kp_{11}: 81,6—82,0° (TA., K.), 87—90° (HEIN, Mitarb.); Kp_3: ca. 65° (BROWNE, REID, *Am. Soc.* **49**, 835). D_4^{18}: 1,6600 (TA., K.); D_4^t zwischen 18,5° (1,641) und 43° (1,595): SUGDEN, *Soc.* **1929**, 327. Oberflächenspannung zwischen 20° (28,48 dyn/cm) und 53,5° (25,10 dyn/cm): S. Parachor: S. n_D^{18}: 1,5206 (TA., K.). Einw. auf die Ionisierung explodierender Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische: GARNER, SAUNDERS, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 334; *C.* **1927** I, 247; auf die Ionisierung langsam verbrennender Gemische von Luft mit Undecan, Kohlenoxyd und Wasserstoff: BENNETT, MARDLES, *Soc.* **1927**, 3159; auf die Ionisation von Luft-Benzol-Gemischen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen: CLARK, BRUGMANN, THEE, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1228; *C.* **1926** I, 1771. Einfluß auf die Entzündungstemperatur verschiedener flüssiger Brennstoffe: B., MAR.; MAR., *Soc.* **1928**, 878; TANAKA, NAGAI, *Pr. Acad. Tokyo* **2**, 222; *C.* **1927** I, 703. Einfluß auf die adiabatische Entflammbarkeit von Kohlenwasserstoffen: AUBERT, PIGNOT, VILLEY, *C. r.* **185**, 1112; DUCHÊNE, *C. r.* **186**, 223; **187**, 200. Einfluß auf die Verbrennung von Motorbrennstoffen (untersucht an Hand des Ultraviolett-Spektrums der Flammen): CL., TH., *Ind. Eng. Chem.* **18**, 528; *C.* **1926** II, 850. Einw. auf Flammenbewegung und Druckverlauf bei der Explosion von Pentan-Luft-Gemischen: MAXWELL, WHEELER, *J. Inst. Petr. Technol.* **14**, 180; *Ind. Eng. Chem.* **20**, 1043; *Petr. Times* **21**, 948; *C.* **1928** II, 309; **1929** II, 819. Zur detonationsverzögernden Wirkung bei verschiedenen Brennstoffen vgl. CHARCH, MACK, BOORD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 335; *C.* **1926** I, 3194; LEWIS, *Soc.* **1927**, 1563; BENNETT, MARDLES, *Soc.* **1927**, 3158; MAR., *Soc.* **1928**, 881; POPE, DYKSTRA, EDGAR, *Am. Soc.* **51**, 2214.

H 639, Z. 16 und 14 v. u. statt „(G.)" *lies* „(G., *G.* **24** I, 320)".

Wird schon beim Aufbewahren an der Luft, besonders schnell im Sonnenlicht trübe; das Zersetzungsprodukt reagiert alkalisch und gibt mit Salzsäure Triäthylbleichlorid (TANAKA, KUWATA, *Rep. aeron. Res. Inst. Tokyo* **2**, Nr. 15, S. 417; *C.* **1928** I, 2593). Zerfällt gegen 400° unter Bildung von feinverteiltem Blei (JOLIBOIS, NORMAND, *C. r.* **179**, 27; TA., K.). Druckanstieg bei der langsamen Verbrennung zwischen 120° und 240°: MARDLES, *Soc.* **1928**, 883. Reduziert Titan(IV)-chlorid (BROWNE, REID, *Am. Soc.* **49**, 834). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasserstoff in Benzol-Lösung unter Druck bei 225° vollständig in Äthan und Blei (IPATJEW, RASUWAJEW, BOGDANOW, Ж. **61**, 1799; *B.* **63** [1930], 342). Liefert mit Thallium(III)-chlorid in siedendem Äther Diäthylbleidichlorid und Thallium(I)-chlorid (A. E. GODDARD, D. GODDARD, *Soc.* **121**, 485). Reagiert mit Phosphorpentachlorid, Siliciumtetrachlorid und Aluminiumchlorid in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln unter charakteristischen Erscheinungen meist unter Bildung von Triäthylbleichlorid (BR., R.). Katalytische Wirkung von Silicagel auf die Reaktion zwischen Bleitetraäthyl und Säuren: BR., R. Liefert in Gegenwart von Silicagel mit Essigsäure bei 90° Triäthylbleiacetat, mit Acetylchlorid Triäthylbleichlorid, mit Benzoylchlorid Benzoesäure und Blei(II)-chlorid (BR., R.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Stearinsäure bei Gegenwart von Silicagel (gemessen an der Äthan-Entwicklung): BR., R. Eine Lösung von Bleitetraäthyl in Schwefelkohlenstoff färbt sich dunkelrot und gibt später einen schwarzen, flockigen, leicht brennbaren Niederschlag, der bis 300° nicht schmilzt und in Äther, Alkohol und Petroläther unlöslich ist (BR., R.).

Zur Giftwirkung vgl. KEHOE, *J. Labor. clin. Med.* **12**, 554; *C.* **1927** II, 123; BISCHOFF, Mitarb., *J. Pharmacol. exp. Therap.* **34**, 93; *C.* **1929** I, 2079; FLINN, *J. ind. Hyg.* **8**, 51; *C.* **1926** I, 3172; MIDGLEY, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 827; *C.* **1926** I, 279; DE BALSAC, AGASSE-LAFONT, FEIL, *Chim. et Ind.* **21** [Sonder-Nr.], 740 C; *C.* **1929** II, 1953; Surgeon General's Committee, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 193; *J. ind. Hyg.* **8**, 248; *C.* **1926** I, 2990; II, 285; GRÜNEWALD, *Gesundh.-Ing.* **48**, 538; *C.* **1926** I, 800. — Wegen seiner detonationsverzögernden Wirkung wird Bleitetraäthyl vielfach zur Verhinderung des „Klopfens" hochkomprimierender Verbrennungsmotoren als Zusatz zum Brennstoff verwendet („Antiklopfmittel"). Namentlich in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und in Großbritannien werden große Mengen zur Herstellung solcher als „Äthylbleibenzin" („Ethylgasoline", „Ethylpetrol") bezeichneten Brennstoffgemische verbraucht. Vgl. hierzu MIDGLEY, BOYD, *J. ind. Eng. Chem.* **14**, 896; *C.* **1923** II, 935; EGERTON, GATES, *Nature* **119**, 427; *J. Inst. Petr. Technol.* **13**, 244, 256, 273, 281; *C.* **1927** I, 2620; **1928** II, 210; TAYLOR, *Nature* **119**, 746; *C.* **1927** II, 525; SIMS, MARDLES, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 363; *Eng.* **121**, 776; *C.* **1927** I, 384; DUMANOIS, *C. r.* **180**, 1392; **182**, 1526; AUBERT, D., PIGNOT, *C. r.* **186**, 1298 sowie die oben zitierte Literatur, die sich auf die Beeinflussung der Verbrennungsvorgänge bezieht. — Nachweis in Benzin durch Zers. mit ultraviolettem Licht: KIEMSTEDT, *Z. ang. Ch.* **42**, 1107. Bestimmung in Benzin durch Ausfällung mit Acetylchlorid: K.; durch Zersetzung mit rauchender Salzsäure: FERRERI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **7**, 625; *C.* **1926** I, 2065; mit Hilfe des Ultraviolett-Spektrums der Flammen: CLARK, SMITH, *J. phys. Chem.* **33**, 668; mit Hilfe von Röntgenstrahlen: ABORN, BROWN, *Ind. Eng. Chem. Anal.* **1**, 26; *C.* **1929** I, 2374.

3. Plumbane $C_4H_{12}Pb$.

1. ***Butylplumban*** $C_4H_{12}Pb = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot PbH_3$.

Tetrabutylplumban, Bleitetrabutyl, Tetrabutylblei $C_{16}H_{36}Pb = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_4Pb$. *B.* Man setzt Butylmagnesiumchlorid mit Blei(II)-chlorid in Äther um, zersetzt mit Wasser, gibt zu der erhaltenen ätherischen Lösung bei —75° bis —85° Brom und läßt abermals Butylmagnesiumchlorid einwirken (DANZER, *M.* **46**, 242). — Schwach riechendes Öl. Kp_{10}: 156°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol. — Liefert mit Brom in Äther bei —75° Dibutylbleidibromid. — Ruft auf der Haut heftige Entzündungen hervor.

2. ***Isobutylplumban*** $C_4H_{12}Pb = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot PbH_3$.

Butyltriisobutylplumban, Bleibutyltriisobutyl, Butyltriisobutylblei $C_{16}H_{36}Pb = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3Pb\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von Triisobutylbleibromid mit Butylmagnesiumchlorid (DANZER, *M.* **46**, 244). — Schwach riechendes Öl. Kp_{10}: 145—146°.

2. Verbindungen, die vom Typus $R\cdot PbH_2\cdot OH$ ableitbar sind.

1. Verbindung $CH_6OPb = CH_3\cdot PbH_2\cdot OH$.

Trimethylbleihydroxyd $C_3H_{10}OPb = (CH_3)_3Pb\cdot OH$ (H 639; E I 597). *B.* Die freie Base entsteht aus dem Bromid beim Schütteln mit feuchtem Silberoxyd in Äther (KRAUSE, POHLAND, *B.* **55**, 1283). — Nadeln (aus Äther). Reagiert stark alkalisch. — **Fluorid** $C_3H_9Pb\cdot F$.

B. Aus Trimethylbleihydroxyd beim Neutralisieren mit wäßrig-alkoholischer Flußsäure (K., P.). Nadeln (aus Alkohol), die bei Lichtabschluß ca. 4 Wochen haltbar sind. Verbreitet bei gelindem Erwärmen einen unangenehmen, metallischen, an faule Pilze erinnernden Geruch, der die Nasenschleimhäute unerträglich reizt und starken Kopfschmerz verursacht. Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei ca. 305° unter Verpuffung. D_4^{16}: 3,53. Löslichkeit in je 100 g Lösungsmittel bei 30°: Methanol 8,24 g, Alkohol 6,89 g, Benzol 0,028 g, Wasser 5,51 g; bei 50°: Methanol 99,5 g, Alkohol 82 g, Benzol 0,87 g, Wasser 26,3 g; schwer löslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

2. Verbindung $C_2H_8OPb = C_2H_5 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Triäthylbleihydroxyd $C_6H_{16}OPb = (C_2H_5)_3Pb \cdot OH$ (H 640; E I 497). *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Bleimethyltriäthyl mit Thallium(III)-chlorid in Äther (A. E. Goddard, D. Goddard, *Soc.* **121**, 485), bei der Einw. von Acetylchlorid auf Bleitetraäthyl in Gegenwart von Silicagel oder von Phosphorpentachlorid, Aluminiumchlorid oder Siliciumtetrachlorid in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln (Browne, Reid, *Am. Soc.* **49**, 836), bei der Einw. von Salzsäure auf Hexaäthyldiplumban (Midgley, Hochwalt, Calingaert, *Am. Soc.* **45**, 1822). Zur Bildung des Chlorids aus Bleitetraäthyl und konz. Salzsäure vgl. Br., R. Triäthylbleichlorid erhält man ferner neben Bleitetraäthyl, wenn man Äthylmagnesiumchlorid mit Blei(II)-chlorid in Äther unterhalb 5° umsetzt und in die äther. Lösung des so erhaltenen Reaktionsprodukts nach Zusatz von verd. Salzsäure Luft oder Sauerstoff einleitet (Tanaka, Kuwata, *Rep. aeron. Res. Inst. Tokyo* **2**, Nr. 15, S. 415; *C.* **1928** I, 2593). Das Acetat bildet sich aus Bleitetraäthyl und Essigsäure in Gegenwart von Silicagel bei 90° (Br., R.). Die freie Base entsteht aus dem Chlorid beim Verrühren mit Natronlauge und warmem Benzol, zweckmäßig bei Luftausschluß (Br., R.) oder beim Schütteln der äther. Lösung des Bromids mit 30%iger Kalilauge (Krause, Pohland, *B.* **55**, 1285). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Lange Zeit unzersetzt haltbar. Zersetzt sich bei ca. 190° unter Verpuffung (Kr., P.). — Liefert bei der Elektrolyse in Alkohol an Bleielektroden Hexaäthyldiplumban (M., H., C.). — Wirkung als Antiklopfmittel: Sims, Mardles, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 370; *Eng.* **121**, 776; *C.* **1927** I, 384.

Triäthylbleifluorid $C_6H_{15}Pb \cdot F$. *B.* Beim Neutralisieren von Triäthylbleihydroxyd mit wäßrig-alkoholischer Flußsäure (Krause, Pohland, *B.* **55**, 1285). Prismen (aus Alkohol). Schwärzt sich bei ca. 240°. D_4^{16}: 2,48. Löslichkeit in je 100 g Lösungsmittel bei 30°: Methanol 7,24 g, Alkohol 6,11 g, Benzol 0,185 g, Wasser 1,30 g; bei 50°: Methanol 90 g, Alkohol 75,1 g, Benzol 0,60 g, Wasser 7,04 g. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. — Triäthylbleichlorid $C_6H_{15}Pb \cdot Cl$. Zersetzt sich bei 170° unter Bildung von Bleitetraäthyl, Blei(II)-chlorid und Kohlenwasserstoffen (Tanaka, Kuwata, *Rep. aeron. Res. Inst. Tokyo* **2**, Nr. 15; S. 415; *C.* **1928** I, 2593). Liefert beim Kochen mit Thallium(III)-chlorid in Äther Diäthylbleidichlorid und Thallium(I)-chlorid (A. E. Goddard, D. Goddard, *Soc.* **121**, 260). Gibt mit Alkalialkoholaten und -phenolaten meist ölige Flüssigkeiten, die nicht erstarren und nicht destillierbar sind (Browne, Reid, *Am. Soc.* **49**, 834). Physiologisches Verhalten: Ehrenberg, *Bio. Z.* **161**, 337. — Chromat $(C_6H_{15}Pb)_2CrO_4$ (Einheitlichkeit fraglich). Hellgelbe Flocken. Wird am Licht dunkel (Br., R.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Explodiert bei ca. 190° und brennt ähnlich wie Schießpulver. — Dichromat $(C_6H_{15}Pb)_2Cr_2O_7$ (Einheitlichkeit fraglich). Orangefarbener Niederschlag. Zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Chromat (Br., R.). — Cyanid $C_6H_{15}Pb \cdot CN$. Krystalle (aus Benzol). F: 194° (Br., R.). — Eisen(II)-cyanid $(C_6H_{15}Pb)_4Fe(CN)_6$. Bräunlicher Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 200° ohne zu schmelzen (Br., R.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Eisen(III)-cyanid $(C_6H_{15}Pb)_3Fe(CN)_6$. Ziegelroter Niederschlag. Zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Eisen(II)-cyanid (Br., R.). — Acetat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Im Dunkeln haltbare Nadeln (aus Benzol). F: 160,4° (Zers.) (Br., R.). Zerfällt beim Eindampfen mit Wasser unter Bildung von Blei(II)-acetat. — Chloracetat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Reizt stark zum Niesen. F: 146° bis 146,5° (Br., R.). — Dichloracetat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CHCl_2$. Reizt stark zum Niesen. F: 113,5—114,5° (Br., R.). — Trichloracetat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$. Reizt stark zum Niesen. F: 135,5—138,6° (Br., R.). — Bromacetat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$. Reizt stark zum Niesen. F: 121° (Br., R.). — Dibromacetat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CHBr_2$. Reizt stark zum Niesen. F: 98,6—101,8° (Br., R.). — Propionat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 141—142° (Br., R.). — Butyrat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 107,9° bis 108,5° (Br., R.). — Isobutyrat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 119,4—121,8° (Br., R.). — n-Valerianat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 115,6—117,0° (Br., R.). — Isovalerianat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle. F: 119,4—119,8° (Br., R.). — n-Capronat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 94,7—95,8° (Br., R.). — Önanthat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 90,0—90,8° (Br., R.). — Caprylat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 85,0—87,5° (Br., R.). — Pelargonat $C_6H_{15}Pb \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 88,0—90,0° (Br., R.).

3. **Verbindung** $C_3H_{10}OPb = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Tripropylbleihydroxyd $C_9H_{22}OPb = (C_2H_5 \cdot CH_2)_3Pb \cdot OH$ (E I 597). *B.* Die freie Base entsteht beim Schütteln der äther. Lösung des Bromids mit 30%iger Kalilauge (KRAUSE, POHLAND, *B.* **55**, 1286). — Krystalle. Zersetzt sich unter Schwärzung bei ca. 140°. Sehr leicht löslich in Äther. — Fluorid $C_9H_{21}Pb \cdot F$. *B.* Beim Neutralisieren von Tripropylbleihydroxyd mit alkoh. Flußsäure (K., P.). Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei ca. 235° unter Bleiabscheidung. D_4^{19}: 1,56. Löslichkeit in je 100 g Lösungsmittel bei 30,1°: Methanol 2,01 g, Alkohol 1,21 g, Benzol 0,055 g, Wasser 0,17 g; bei 50°: Methanol 4,94 g, Alkohol 3,53 g, Benzol 0,082 g, Wasser 0,23 g. Toxische Wirkung auf Mäuse und Wirkung auf Mäusecarcinom: K., *B.* **62**, 136.

4. **Verbindung** $C_4H_{12}OPb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Triisobutylbleihydroxyd $C_{12}H_{28}OPb = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_3Pb \cdot OH$ (E I 598). *B.* Die freie Base entsteht beim Schütteln der äther. Lösung des Bromids mit 30%iger Kalilauge (KRAUSE, POHLAND, *B.* **55**, 1286). — Krystalle. Zersetzt sich gegen 115° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Äther. — Fluorid $C_{12}H_{27}Pb \cdot F$. *B.* Beim Neutralisieren von Triisobutylbleihydroxyd mit alkoh. Flußsäure (K., P.). Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich unter Schwarzfärbung und verpufft bei ca. 230°. D_4^{17}: 1,50. Löslichkeit in je 100 g Lösungsmittel bei 30,0°: Methanol 1,76 g, Alkohol 1,09 g, Benzol 0,042 g, Wasser 0,12 g; bei 50°: Methanol 2,96 g, Alkohol 2,13 g, Benzol 0,071 g, Wasser 0,18 g. Toxische Wirkung auf Mäuse und Wirkung auf Mäusecarcinom: K., *B.* **62**, 136.

5. **Verbindung** $C_5H_{14}OPb = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PbH_2 \cdot OH$.

Triisoamylbleihydroxyd $C_{15}H_{34}OPb = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_3Pb \cdot OH$ (H 640; E I 599). *B.* Die freie Base entsteht beim Schütteln der äther. Lösung des Bromids mit 30%iger Kalilauge (KRAUSE, POHLAND, *B.* **55**, 1286). — Öl, das sich bei längerem Aufbewahren über Ätzkalk unter Abscheidung brauner Produkte zersetzt. — Fluorid $C_{15}H_{33}Pb \cdot F$. *B.* Beim Neutralisieren von Triisoamylbleihydroxyd mit alkoh. Flußsäure (K., P.). Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 251° unter Schwärzung. D_4^{17}: 1,46. Löslichkeit in je 100 g Lösungsmittel bei 31,0°: Methanol 2,34 g, Alkohol 1,73 g, Benzol 0,063 g, Wasser 0,019 g; bei 50°: Methanol 6,32 g, Alkohol 4,55 g, Benzol 0,094 g, Wasser 0,022 g. Toxische Wirkung auf Mäuse: K., *B.* **62**, 136.

3. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH(OH)_2$ ableitbar sind.

Diäthylbleioxyd $C_4H_{10}OPb = (C_2H_5)_2PbO$ (E I 599). — Diäthylbleidichlorid $C_4H_{10}PbCl_2$. *B.* Beim Kochen von Bleitetraäthyl, Triäthylbleichlorid oder Bleidiäthyldiphenyl mit Thallium(III)-chlorid in Äther (A. E. GODDARD, D. GODDARD, *Soc.* **121**, 260, 485). Antiklopfwirkung: CHARCH, MACK, BOORD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 335; *C.* **1926** I, 3194.

Dibutylbleioxyd $C_8H_{18}OPb = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2PbO$. — Dibutylbleidibromid $C_8H_{18}PbBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Bleitetrabutyl oder auf die bei der Umsetzung von Butylmagnesiumchlorid mit Blei(II)-chlorid erhaltene Lösung in Äther bei —75° (DANZER, *M.* **46**, 243). Gelbliche Nadeln (aus Essigester). Löslich in heißem Essigester, Äther, Alkohol und Benzol. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Bildung von Blei(II)-bromid.

4. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_2 \cdot PbH_3$ ableitbar sind.

Hexaäthyldiplumban, Dibleihexaäthyl $C_{12}H_{30}Pb_2 = (C_2H_5)_3Pb \cdot Pb(C_2H_5)_3$ bzw. **Bleitriäthyl** $C_6H_{15}Pb = (C_2H_5)_3Pb$. Liegt nach kryoskopischen Bestimmungen in Benzol in konz. Lösungen in der dimolekularen, in verd. Lösungen in der monomolekularen Form vor (MIDGLEY, HOCHWALT, CALINGAERT, *Am. Soc.* **45**, 1822). — *B.* Bei der Elektrolyse von Triäthylbleihydroxyd an Bleielektroden in Alkohol (M., H., C.). Über die Bildung bei der Einw. von Blei(II)-chlorid auf Äthylmagnesiumchlorid vgl. TANAKA, KUWATA, *Rep. aeron.*

Res. Inst. Tokyo **2**, Nr. 15 [1927], S. 414. Gelbliches Öl. Erstarrt nicht bei —80° (M., H., C.). Kp_2: ca. 100°; mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig (M., H., C.). D: 1,94 (M., H., C.). Unlöslich in Alkohol (M., H., C.). — Zersetzt sich an der Luft unter Bildung eines gelblichen Pulvers, das sich rasch dunkel färbt (M., H., C.). Gibt mit Salzsäure Triäthylbleichlorid, Blei(II)-chlorid und Äthan (M., H., C.). — Wirkung als Antiklopfmittel: SIMS, MARDLES, *Trans. Faraday Soc.* **22**, 370; *Eng.* **121**, 776; *C.* **1927** I, 384.

Hexabutyldiplumban, Dibleihexabutyl $C_{24}H_{54}Pb_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_3Pb\cdot Pb(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_3$. Über eine bei der Umsetzung von Butylmagnesiumchlorid mit Blei(II)-chlorid in Äther entstehende Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt, vgl. DANZER, *M.* **46**, 242.

XXIV. C-Bor-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part I: E. A. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 219. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 191. — A. STOCK, The Hydrides of Boron and Silicon [Ithaca, N.Y. 1933], S. 99.

1. Verbindungen, die vom Typus $R\cdot BH_2$ ableitbar sind.

Bortrimethyl, Trimethylbor $C_3H_9B = (CH_3)_3B$ (H 641). Das Gas ist zwischen +100° und —25° praktisch unverändert monomolekular (STOCK, ZEIDLER, *B.* **54**, 535). — *B.* Aus Zinkdimethyl-Dampf und Bortrichlorid-Gas unter Kühlung oder Unterdruck (ST., Z.). — Sehr beständig bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß. F: —161,5°. Kp: —20°. Dampfdruck zwischen —118° (1 mm) und —20,2° (759 mm): ST., Z. D^{-100}: 0,625. — Greift die Atmungsorgane aufs heftigste an. — $C_3H_9B + NH_3$. Dampfdruck zwischen 0° (1,0 mm) und 36,9° (16,5 mm): ST., Z. Ist in Dampfform weitgehend dissoziiert (bei 25—30° zu ca. 90%), in Benzol dagegen völlig unzersetzt löslich (ST., Z.).

Bortriäthyl, Triäthylbor $C_6H_{15}B = (C_2H_5)_3B$ (H 641). Ist in Dampfform in der Nähe des Siedepunktes monomolekular (STOCK, ZEIDLER, *B.* **54**, 538). — *B.* Aus Zinkdiäthyl-Dampf und Bortrichlorid-Gas unter Kühlung oder Unterdruck (ST., Z.). — F: —92,9°. $Kp_{12,5}$: 0°. Dampfdruck zwischen 77,8° und 49,5°: ST., Z. — Zersetzt sich beim Erwärmen langsam unter Abspaltung von Äthan und Wasserstoff; die thermische Zersetzung wird durch Wasser sehr wenig, durch Alkali etwas mehr beschleunigt.

Bortripropyl, Tripropylbor $C_9H_{21}B = (C_2H_5\cdot CH_2)_3B$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Propylmagnesiumbromid mit Borsäuretriphenylester in Äther (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1064). Durch Einleiten von Borfluorid in eine äther. Lösung von Propylmagnesiumchlorid (KRAUSE, NITSCHE, *B.* **54**, 2789; KR., D. R. P. 371467; *Frdl.* **14**, 1452). — Leicht bewegliche, sehr leicht flüchtige, unangenehm riechende Flüssigkeit, die unter Stickstoff auch am Licht beständig ist. F: —56° (unkorr.) (KR., POLACK, *B.* **61**, 272 Anm. 4). Kp_{760}: 156° (unkorr.); Kp_{20}: 60° (unkorr.) (KR., N.). $D_4^{23,7}$: 0,7204 (KR., N.; KR.). $n_\alpha^{23,6}$: 1,4113; $n_D^{23,5}$: 1,4135; $n_\beta^{23,5}$: 1,4190; $n_\gamma^{23,4}$: 1,4235 (KR., N.; vgl. KR.). — Entzündet sich leicht an der Luft und brennt mit helleuchtender, grün gesäumter Flamme (KR., N.). Oxydiert sich beim Kochen mit Wasser bei Luftzutritt zu Propylborsäure (KR.), beim Aufbewahren in einem mit Stickstoff gefüllten, lose verschlossenen Glas zu nicht näher beschriebenem Propylboroxyd, das sich in wenig Wasser unter Bildung von Propylborsäure löst (KR., N.).

Bortributyl, Tributylbor $C_{12}H_{27}B = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_3B$. *B.* Entsteht wahrscheinlich in geringer Menge beim Kochen von Butylmagnesiumbromid mit Borsäuretriphenylester in Äther (GILMAN, VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1064). — Gelb.

Bortriisobutyl, Triisobutylbor $C_{12}H_{27}B = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_3B$. *B.* Durch Einleiten von Borfluorid in eine äther. Lösung von Isobutylmagnesiumchlorid (KRAUSE, NITSCHE, *B.* **54**, 2788; KR., D. R. P. 371467; *Frdl.* **14**, 1452). — Leicht bewegliche, sehr leicht flüchtige, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{760}: 188° (unkorr.); Kp_{20}: 86° (unkorr.) (KR., N.). D_4^{23}: 0,7380 (KR., N.; KR.). $n_\alpha^{23,6}$: 1,4165; $n_D^{23,6}$: 1,4188; $n_\beta^{23,6}$: 1,4245; $n_\gamma^{23,6}$: 1,4288 (KR., N.; vgl. KR.). — Entzündet sich an der Luft von selbst und brennt mit helleuchtender, grüngesäumter Flamme (KR., N.; KR.).

Bortriisoamyl, Triisoamylbor $C_{15}H_{33}B = (C_5H_{11})_3B$. *B.* Durch Einleiten von Borfluorid in eine äther. Lösung von Isoamylmagnesiumchlorid (KRAUSE, NITSCHE, *B.* **54**, 2786; KR., D. R. P. 371467; *Frdl.* **14**, 1452). — Leicht bewegliche, sehr leicht flüchtige, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 119° (unkorr.) (KR., N.; KR.). $D_4^{22,4}$: 0,7600 (KR., N.; KR.). $n_\alpha^{22,6}$: 1,4298; $n_D^{22,6}$: 1,4321; $n_\beta^{22,6}$: 1,4378; $n_\gamma^{22,6}$: 1,4425 (KR., N.; vgl. KR.). — Erhitzt sich an der Luft unter Entwicklung eines weißen Rauches, entzündet sich jedoch nur in größeren Mengen oder beim Abtropfen und brennt mit helleuchtender, grün gesäumter Flamme (KR., N.). Wird durch Wasser bei Luftabschluß nicht angegriffen, bei Luftzutritt entsteht Isoamylborsäure (KR., N.).

2. Verbindungen $R \cdot B(OH)_2$.

1. **Propylbordihydroxyd, „Propylborsäure"** $C_3H_9O_2B = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot B(OH)_2$ (H 642). *B.* Aus Bortripropyl beim Kochen mit Wasser unter Luftzutritt (KRAUSE, D. R. P. 371467; *Frdl.* **14**, 1451) oder beim Aufbewahren in einem mit Stickstoff gefüllten, lose verschlossenen Glas und Lösen des nicht näher beschriebenen Propylboroxyds in wenig Wasser (KR., NITSCHE, *B.* **54**, 2791). — Plättchen von würzigem, an Sumpfporst erinnernden Geruch und süßem Geschmack. F: 107° (unkorr.) (KR., N.; KR.). An der Luft und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig (KR., N.; KR.). Leicht löslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (KR., N.; KR.). — Reduziert alkoh. Silbernitrat-Lösung in der Wärme (KR., N.).

2. **Isobutylbordihydroxyd, „Isobutylborsäure"** $C_4H_{11}O_2B = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot B(OH)_2$ (H 642). *B.* Analog Propylborsäure. — Plättchen von starkem, an ranzigen Speck erinnernden Geruch und süßem Geschmack (aus Wasser). F: 112° (unkorr.) (KRAUSE, NITSCHE, *B.* **54**, 2790; KR., D. R. P. 371467; *Frdl.* **14**, 1451). An der Luft und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig (KR., N.; KR.). Leicht löslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (KR., N.; KR.). — Reduziert alkoh. Silbernitrat-Lösung in der Wärme (KR., N.).

3. **Isoamylbordihydroxyd, „Isoamylborsäure"** $C_5H_{13}O_2B = C_5H_{11} \cdot B(OH)_2$ (H 642). *B.* Analog Propylborsäure. — Tafeln von würzigem, zum Husten reizenden Geruch (aus Wasser). F: 169° (unkorr.) (KRAUSE, NITSCHE, *B.* **54**, 2790; KR., D. R. P. 371467; *Frdl.* **14**, 1451). An der Luft und mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig (KR., N.; KR.). Leicht löslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (KR., N.; KR.). — Reduziert alkoh. Silbernitrat-Lösung in der Wärme (KR., N.).

XXV. C-Aluminium-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part I: E. A. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 232. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 219. — J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 208.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot AlH_2$ ableitbar sind.

Aluminiumtrimethyl $C_3H_9Al = (CH_3)_3Al$ (H 643). *B.* Bildet sich wahrscheinlich beim Überleiten von Methanol-Dampf über Aluminium bei 270° (TROPSCH, SCHELLENBERG, *Abh. Kenntnis Kohle* **7**, 14; *C.* **1926** I, 3298). Eine Verbindung mit Äther bildet sich bei der Einw. von Methylbromid auf Drehspäne aus Elektronmetall in Äther (KRAUSE, WENDT, *B.* **56**, 471). — Verbindung mit Äther $4C_3H_9Al + 3C_4H_{10}O$. Flüssigkeit, die auch in Kältemischung nicht erstarrt. Kp_{15}: 68° (KR., W.). Entzündet sich an der Luft fast stets von selbst (KR., W.).

Aluminiumtriäthyl $C_6H_{15}Al = (C_2H_5)_3Al$ (H 643). Zur Bildung aus Quecksilberdiäthyl und Aluminium vgl. THIESSEN, THATER, *Z. anorg. Ch.* **181**, 418; KRAUSE, WENDT, *B.* **56**, 470. Eine Verbindung mit Äther bildet sich bei der Einw. von Äthylbromid auf Drehspäne von Elektronmetall in Äther oder aus Äthylmagnesiumbromid und sublimiertem Aluminiumchlorid in Äther (KR., W.). — Elektrische Leitfähigkeit von Alkaliäthyl in Aluminiumtriäthyl: HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 171, 206. — Wird durch Wasserstoff beim Leiten über Nickel-Asbest bei Atmosphärendruck und Temperaturen bis ca. 200° nicht verändert (MÜLLER, SAUERWALD, *M.* **48**, 739). Zersetzt sich in Wasser unter Feuererscheinung (TH., TH.). Überführung in Aluminiumoxydhydrate: TH., TH.; vgl. KR., W. Verbindet sich mit Äther in Stickstoff-Atmosphäre unter Erwärmung (KR., W.). — $C_6H_{15}Al + AlI_3$ von CAHOURS, *A.* **114** [1860], 242. Wird als äquimolekulares Gemenge von Äthylaluminiumdijodid und Diäthylaluminiumjodid erkannt (GRIGNARD, JENKINS, *C. r.* **179**, 89; G., RUSSELL, J., *Bl.* [4] **37**, 1376). — Verbindung mit Äther $4C_6H_{15}Al + 3C_4H_{10}O$. Leicht bewegliche Flüssigkeit. Unter Luftabschluß auch am Licht jahrelang haltbar. Kp: 216° bis 218° (unkorr.); Kp_{18}: 112° (unkorr.); $Kp_{13,5}$: 110,5° (unkorr.) (KR., W.). $D_4^{17,4}$: 0,8200; $n_\alpha^{17,4}$: 1,4343; $n_D^{17,4}$: 1,4370; $n_\beta^{17,4}$: 1,4435; $n_\gamma^{17,4}$: 1,4488 (KR., W.). Erhitzt sich an der Luft unter starker Rauchentwicklung, bisweilen unter Entflammung (KR., W.). Reagiert mit Wasser explosionsartig, bei Verdünnung mit Benzol oder Äther gemäßigt (KR., W.).

Aluminiumtripropyl $C_9H_{21}Al = (C_2H_5\cdot CH_2)_3Al$ (H 643). — Verbindung mit Äther $4C_9H_{21}Al + 3C_4H_{10}O$. *B.* Bei der Einw. von Propylchlorid auf Drehspäne von Elektronmetall in Äther bei Gegenwart von wenig Jod (KRAUSE, WENDT, *B.* **56**, 472). Raucht stark an der Luft, ohne sich im allgemeinen zu entzünden. Kp_{18}: 135° (unkorr.). Zersetzt sich bei der Destillation im gewöhnlichen Vakuum bei Gegenwart von Magnesiumsalzen unter Gasentwicklung und Bildung von Aluminiumoxyd.

2. Verbindungen, die vom Typus R·AlH·OH ableitbar sind.

Diäthylaluminiumhydroxyd $C_4H_{11}OAl = (C_2H_5)_2Al\cdot OH$. Die kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung des Jodids in Benzol ergab das der doppelten Formel entsprechende Mol.-Gew. (GRIGNARD, JENKINS, *C. r.* **179**, 91; G., RUSSELL, J., *Bl.* [4] **37**, 1382). — *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von Äthyljodid mit Aluminiumpulver in einer Stickstoffatmosphäre, neben anderen Produkten (G., J.; G., R., J.; vgl. a. LEONE, *G.* **55**, 297; *R. A. L.* [5] **33** II, 500). — Diäthylaluminiumjodid $C_4H_{10}Al\cdot I$. Bewegliche Flüssigkeit. Kp_{4-5}: 118—120° (in Stickstoffatmosphäre) (G., J.; G., R., J.). $D_4^{2?}$: 1,6091 (G., J.; G., R., J.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther unter Erwärmung und Bildung eines Ätherates (G., J.; G., R., J.). Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit rötlicher Flamme unter Entwicklung von Jod und braunen Dämpfen (G., J.; G., R., J.). Wird durch Wasser explosionsartig zersetzt; bei vorsichtiger Zugabe von Wasser bildet sich Äthan (G., J.; G., R., J.). Über weitere Reaktionen, die mit Gemischen mit Äthylaluminiumdijodid ausgeführt wurden, vgl. L., *G.* **55**, 296, 302, 307; *R. A. L.* [5] **33** II, 567; [6] **1**, 230, 444. — Verbindung des Jodids mit Äther. Bewegliche Flüssigkeit. In trockner Luft beständig. Löslich in Benzol und Äther (G., J.; G., R., J.). Brennt mit gelber Flamme unter Bildung eines weißen Rauches. Reagiert mit Wasser und Alkohol heftig unter Gasentwicklung und Bildung einer in überschüssigem Wasser löslichen farblosen Substanz.

Dipropylaluminiumhydroxyd $C_6H_{15}OAl = (C_2H_5\cdot CH_2)_2Al\cdot OH$. Über Dipropylaluminiumjodid vgl. LEONE, *G.* **55**, 299, 308; *R. A. L.* [5] **33** II, 501; [6] **1**, 231.

Diisoamylaluminiumhydroxyd $C_{10}H_{23}OAl = (C_5H_{11})_2Al\cdot OH$. Über Isoamylaluminiumjodid vgl. LEONE, *G.* **55**, 299, 302; *R. A. L.* [5] **33** II, 502, 568.

Di-n-octylaluminiumhydroxyd $C_{16}H_{35}OAl = (CH_3\cdot[CH_2]_7)_2Al\cdot OH$. Über Di-n-octylaluminiumbromid vgl. LEONE, *G.* **55**, 300; *R. A. L.* [5] **33** II, 502.

3. Verbindungen R·Al(OH)₂.

Äthylaluminiumdihydroxyd $C_2H_7O_2Al = C_2H_5\cdot Al(OH)_2$. Die kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung des Jodids in Benzol ergab das der doppelten Formel entsprechende Mol.-Gew. (GRIGNARD, JENKINS, *C. r.* **179**, 91; G., RUSSELL, J., *Bl.* [4] **37**, 1382). — *B.* Das Dijodid bildet sich beim Erhitzen von Äthyljodid mit Aluminiumpulver in einer Stickstoffatmosphäre, neben anderen Produkten (G., J.; G., R., J.; vgl. a. LEONE, *G.* **55**, 297;

R. A. L. [5] **38** II, 500). — Äthylaluminiumdijodid $C_2H_5 \cdot AlI_2$. Krystalle, die unter Stickstoff haltbar sind, sich jedoch am Licht oder durch Spuren von Luft gelb färben. Schmilzt im zugeschmolzenen stickstoffgefüllten Röhrchen bei 35—37° (G., J.; G., R., J.). Kp_4: 158—160° (G., J.; G., R., J.). Leicht löslich in Benzol, löslich in Äther unter Erwärmung und Bildung eines Ätherats (G., J.; G., R., J.). Entzündet sich an der Luft fast augenblicklich und brennt mit rötlicher Flamme unter Ausscheidung von Jod (G., J.; G., R., J.). Reagiert heftig mit Wasser unter Entwicklung von Äthan (G., J.; G., R., J.). Über weitere Reaktionen, die mit Gemischen mit Diäthylaluminiumjodid ausgeführt wurden, vgl. G., J.; G., R., J.; L., *G.* **55**, 302, 307; *R. A. L.* [5] **33** II, 567; [6] **1**, 230, 444. — Verbindung des Dijodids mit Äther $C_2H_5 \cdot AlI_2 + C_4H_{10}O$. Flüssigkeit. In trockner Luft beständig. Brennt mit gelber Flamme fast ohne Rauchentwicklung. Reagiert mit Wasser und Alkohol heftig unter Gasentwicklung (G., R., J.).

Propylaluminiumdihydroxyd $C_3H_9O_2Al = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot Al(OH)_2$. Über Propylaluminiumdijodid vgl. LEONE, *G.* **55**, 299, 308; *R. A. L.* [5] **33** II, 501; [6] **1**, 231.

Isoamylaluminiumdihydroxyd $C_5H_{13}O_2Al = C_5H_{11} \cdot Al(OH)_2$. Über Isoamylaluminiumdijodid vgl. LEONE, *G.* **55**, 299, 302; *R. A. L.* [5] **33** II, 502, 568.

n-Octylaluminiumdihydroxyd $C_8H_{19}O_2Al = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot Al(OH)_2$. Über n-Octylaluminiumdibromid vgl. LEONE, *G.* **55**, 300; *R. A. L.* [5] **33** II, 502.

XXVI. C-Thallium-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part I: A. E. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 235. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 232. — J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 217.

Verbindungen, die vom Typus R·TlH·OH ableitbar sind.

Dimethylthalliumhydroxyd $C_2H_7OTl = (CH_3)_2Tl \cdot OH$ (H 644). *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Thallium(III)-chlorid in Äther (GODDARD, *Soc.* **119**, 673) oder auf die ätherlösliche Pyridin-Verbindung des Thallium(III)-bromids (BERRY, LOWRY, *Soc.* **1928**, 1758). Die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids (G.) oder des Bromids (HEIN, MEININGER, *Z. anorg. Ch.* **145**, 112) mit Silberoxyd in Wasser oder Methanol. — Elektrische Leitfähigkeit wäßriger und methylalkoholischer Lösungen bei 25°: H., M. Potentiometrische Titration: B., L.

Fluorid $C_2H_6Tl \cdot F$. Dumpf süßlich riechende Nadeln (durch Sublimation). Verflüchtigt sich schon bei Zimmertemperatur spurenweise und sublimiert oberhalb 200° fast unzersetzt (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 273). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen oberhalb 230° unter schwacher Braunfärbung und verpufft bei raschem Erhitzen bei ca. 260° (KR., v. G.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol; 100 g Methanol lösen bei 18° 55 g (KR., v. G.). — $C_2H_6Tl \cdot F + 12H_2O$. Prismen (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser im Vakuum über Phosphorpentoxyd vollständig ab (KR., v. G.). — $C_2H_6Tl \cdot F + CH_3 \cdot OH$. Prismen (aus Methanol), die an der Luft verwittern (KR., v. G.). — Chlorid $C_2H_6Tl \cdot Cl$. Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser und Methanol: BERRY, LOWRY, *Soc.* **1928**, 1754. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: BE., L., *Soc.* **1928**, 1759. — Bromid $C_2H_6Tl \cdot Br$. Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur: 0,5 g in 100 g Lösung (BUSCHKE, PEISER, *Klin. Wschr.* **4**, 2444; *C.* **1926** II, 1882). Giftwirkung: BU., P. — Jodid $C_2H_6Tl \cdot I$. Plättchen (aus Wasser). Zersetzt sich teilweise bei 275° (GODDARD, *Soc.* **119**, 673; vgl. BERRY, LOWRY, *Soc.* **1928**, 1758). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen (G.). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Wasser und Methanol: BE., L. Löslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Petroläther (G.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: BE., L. Wird beim Kochen mit Kupferbronze in Aceton oder beim Behandeln mit Natrium in Benzol nicht verändert (G.). — Chromat $(C_2H_6Tl)_2CrO_4$. Gelbe Plättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 255° ohne zu schmelzen (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und

Aceton, schwer in Äther und Petroläther. — Nitrat $C_2H_6Tl \cdot NO_3$. Plättchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300° (G.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Äther. — Carbonat $(C_2H_6Tl)_2CO_3$. Plättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 255° (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther. Entwickelt in Mineralsäuren Kohlendioxyd.

Acetylacetonat $C_2H_6Tl \cdot C_5H_7O_2$. *B.* Beim Kochen von Dimethylthalliumjodid mit Thallium(I)-acetylacetonat in Alkohol (MENZIES, Mitarb., *Soc.* **1928**, 1289). Aus Dimethylthalliumcarbonat und Acetylaceton in verd. Alkohol (M., Mitarb.). Krystalle (aus Alkohol). F: 214—215° (geringe Zersetzung). Sublimiert bei ca. 170°. Schwer löslich in Hexan, leicht in heißem Toluol und Benzol; löst sich ferner leicht in Methyljodid anscheinend unter Veränderung und in warmem Schwefelkohlenstoff unter Gelbfärbung; löst sich in Wasser mit alkal. Reaktion und gibt mit Kaliumjodid einen Niederschlag von Dimethylthalliumjodid. — Acetat $C_2H_6Tl \cdot C_2H_3O_2$. Plättchen. F: 293°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Äther und Petroläther (G.). — Salz des Acetessigesters $C_2H_6Tl \cdot C_6H_9O_3$. *B.* Man kocht Thallium(I)-äthylat mit Dimethylthalliumjodid in Alkohol, dampft im Vakuum ein und fügt Acetessigester in Petroläther hinzu (M., Mitarb.). Beim Erhitzen von Dimethylthalliumcarbonat mit Acetessigester in Benzol (M., Mitarb.). Prismen (aus Petroläther). F: 128—130°. Löslich in kaltem Hexan, Benzol, Toluol und Methyljodid.

Diäthylthalliumhydroxyd $C_4H_{11}OTl = (C_2H_5)_2Tl \cdot OH$ (H 644). *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Zinntetraäthyl (D. GODDARD, A. E. GODDARD, *Soc.* **121**, 259) oder von Zinndimethyldiäthyl (A. E. Go., *Soc.* **123**, 1171) mit Thallium(III)-chlorid in Äther. Die freie Base erhält man beim Behandeln des Bromids (HEIN, MEININGER, *Z. anorg. Ch.* **145**, 113; A. E. Go., *Soc.* **119**, 674) oder des Jodids (H., MARKERT, *B.* **61**, 2266) mit Silberoxyd in Wasser oder Methanol. — Elektrische Leitfähigkeit wäßriger und methylalkoholischer Lösungen bei 25°: H., MEI. — Gibt bei der Elektrolyse in Methanol oder flüssigem Ammoniak an Quecksilber- oder Platin-Kathoden bei Temperaturen bis zu —70° metallisches Thallium (H., MA.).

Fluorid $C_4H_{10}Tl \cdot F$. Dumpf süßlich riechende Prismen (aus Methanol). Verflüchtigt sich schon bei Zimmertemperatur spurenweise (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 274). Zersetzt sich bei 170° allmählich; verpufft bei schnellem Überhitzen bei 200—235°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol; 100 g Methanol lösen bei 23° 95 g. — $C_4H_{10}Tl \cdot F + 12H_2O(?)$. Tafeln oder Nadeln (aus Wasser) (KR., v. G.). — Bromid $C_4H_{10}Tl \cdot Br$. Zersetzt sich bei der Einw. von Jodtrichlorid in Petroläther unter Bildung von Thallium(I)-jodid (A. E. GODDARD, *Soc.* **121**, 39). — Jodid $C_4H_{10}Tl \cdot I$. Zersetzt sich beim Erhitzen mit einer wäßr. Silberoxyd-Suspension auf dem Wasserbad unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen (HEIN, MARKERT, *B.* **61**, 2266 Anm. 39). — Chromat $(C_4H_{10}Tl)_2CrO_4$. Gelbe Plättchen (aus Alkohol). Explodiert heftig bei 193°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther (Go., *Soc.* **119**, 675). — Nitrit $C_4H_{10}Tl \cdot NO_2$. Plättchen (aus Aceton). Schmilzt nicht bei 290°. Löslich in Aceton und heißem Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (Go., *Soc.* **121**, 37).

Acetylacetonat $C_4H_{10}Tl \cdot C_5H_7O_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthylthalliumbromid mit Thallium(I)-acetylacetonat in Alkohol (MENZIES, Mitarb., *Soc.* **1928**, 1289). Krystalle. Im Vakuum sublimierbar. Löslich in Hexan, Benzol, kaltem Toluol und kaltem Methyljodid, sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion; die wäßr. Lösung gibt mit Kaliumjodid einen Niederschlag von Diäthylthalliumjodid. — Formiat. Nicht rein erhalten. F: 240—241° (GODDARD, *Soc.* **121**, 36). — Acetat $C_4H_{10}Tl \cdot C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 232—233° (Go., *Soc.* **121**, 38). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Äther und Petroläther. — Trichloracetat $C_4H_{10}Tl \cdot C_2O_2Cl_3$. Plättchen. Schmilzt nicht bei 300°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Petroläther (Go., *Soc.* **119**, 675). — Propionat $C_4H_{10}Tl \cdot C_3H_5O_2$. Nadeln. F: 228—229° (Go., *Soc.* **121**, 38). Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Toluol und Aceton, kaltem Pyridin und Chloroform, löslich in heißem Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther. — Isovalerianat $C_4H_{10}Tl \cdot C_5H_9O_2$. Nadeln. F: 215° (Go., *Soc.* **121**, 38). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Pyridin, Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff, löslich in kaltem Toluol, Aceton und Äthylacetat, unlöslich in Petroläther. — n-Capronat $C_4H_{10}Tl \cdot C_6H_{11}O_2$. Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 190° (Go., *Soc.* **121**, 38). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Pyridin, Chloroform und heißem Tetrachlorkohlenstoff, löslich in kaltem Toluol, Aceton, Äthylacetat und Petroläther. — Caprylat $C_4H_{10}Tl \cdot C_8H_{15}O_2$. Nadeln (aus Petroläther). F: 159° (Go., *Soc.* **121**, 38). — Rhodanid $C_4H_{10}Tl \cdot CNS$. Plättchen (aus Alkohol). Ist bei 300° nicht geschmolzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (Go., *Soc.* **119**, 675). — Lactat $C_4H_{10}Tl \cdot C_3H_5O_3$. Plättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 267,5° ohne zu schmelzen (Go., *Soc.* **121**, 37). Leicht löslich in siedendem Chloroform, Toluol und Äthylacetat, löslich in kaltem Wasser, Aceton und Alkohol. — Salz des Acetessigesters $C_4H_{10}Tl \cdot C_6H_9O_3$. *B.* Beim Eindampfen

einer Lösung von Acetessigester, Diäthylthalliumbromid und Thallium(I)-äthylat in Alkohol (MENZIES, Mitarb., *Soc.* **1928**, 1290). Krystalle (aus Ligroin). F: 88—90°. Leicht löslich in kaltem Hexan, sehr leicht in Äther und Methyljodid.

Dipropylthalliumhydroxyd $C_6H_{15}OTl = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2Tl \cdot OH$ (H 644). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: BERRY, LOWRY, *Soc.* **1928**, 1761. Potentiometrische Titration: B., L. — Bromid $C_6H_{14}Tl \cdot Br$. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: B., L.

Diisopropylthalliumhydroxyd $C_6H_{15}OTl = [(CH_3)_2CH]_2Tl \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei tropfenweiser Zugabe von Isopropylmagnesiumchlorid zu Thallium(III)-chlorid in Äther bei —15° (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 1937). — Chlorid $C_6H_{14}Tl \cdot Cl$. Nadeln (aus Ammoniak, Alkoholen oder Pyridin). Zersetzt sich in kleineren Mengen beim langsamen Erhitzen ohne zu schmelzen; explodiert beim schnelleren Erhitzen bei ca. 100°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol und Äther, löslich in heißen Alkoholen, leicht löslich in 25%igem Ammoniak und in Pyridin. Die Lösungen zersetzen sich beim längeren Kochen unter Abscheidung von Thallium(I)-chlorid. — Nitrat. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dibutylthalliumhydroxyd $C_8H_{19}OTl = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Tl \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei tropfenweiser Zugabe von Butylmagnesiumbromid zu Thallium(III)-chlorid in Äther bei —15° (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 1934). — Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: BERRY, LOWRY, *Soc.* **1928**, 1761. — Fluorid $C_8H_{18}Tl \cdot F$. Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich beim langsamen Erhitzen, verpufft beim raschen Erhitzen bei ca. 220—240° (KR., v. G.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Propylalkohol und Butylalkohol, löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht löslich in Pyridin, schwer in Äther, löst sich leicht in kaltem Wasser. Fällungsreaktionen mit verschiedenen Anionen: KR., v. G. — Chlorid $C_8H_{18}Tl \cdot Cl$. Tafeln (aus Pyridin), Blättchen (aus Propylalkohol). Verpufft beim raschen Erhitzen auf 240—250° (KR., v. G.). Löslich in heißem Propylalkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser sehr schwer in Äther und Methanol; bei 30,2° lösen 100 g Pyridin 2,98 g, 100 g Alkohol 0,28 g (KR., v. G.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: B., L. — Bromid $C_8H_{18}Tl \cdot Br$. Blättchen (aus Pyridin oder Alkoholen). Verpufft bei ca. 240—250° (KR., v. G.). In Wasser schwerer löslich als das Chlorid. — Jodid $C_8H_{18}Tl \cdot I$. Tafeln (aus Methanol, Alkohol oder Propylalkohol), Blättchen (aus Pyridin). Verpufft beim raschen Erhitzen, zersetzt sich beim langsamen Erhitzen bei 220—225° unter Braunfärbung (KR., v. G.). Fast unlöslich in Wasser und Äther, sehr leicht löslich in Pyridin. Wird von Salpetersäure unter Jodabscheidung zersetzt. — Sulfat $(C_8H_{18}Tl)_2SO_4$. Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 156—158° (Zers.) und verpufft bisweilen bei 190—200°. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen ohne zu schmelzen (KR., v. G.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Pyridin, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Nitrat $C_8H_{18}Tl \cdot NO_3$. Nadeln (aus Methanol und Alkohol), Plättchen (aus Pyridin). Verpufft beim raschen Erhitzen bei 280—290° (KR., v. G.). Fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Methanol, Alkohol und Propylalkohol, ziemlich leicht in Pyridin bei 0°, fällt beim Erwärmen auf 100° teilweise wieder aus und löst sich in siedendem Pyridin. — Carbonat. Ziemlich leicht löslich in Wasser (KR., v. G.). — Rhodanid. Tafeln (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser (KR., v. G.).

Di-sek.-butyl-thalliumhydroxyd $C_8H_{19}OTl = [C_2H_5 \cdot CH(CH_3)]_2Tl \cdot OH$. *B.* Da Chlorid entsteht bei tropfenweiser Zugabe von sek.-Butylmagnesiumchlorid zu Thallium(III) chlorid in Äther bei —15° (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 1938). — Chlorid $C_8H_{18}Tl \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkoholen, Äther oder Benzol), Tafeln (aus Pyridin). Zersetzt sich beim langsamen Erhitzen ohne zu schmelzen, verpufft beim schnellen Erhitzen bei ca. 150° (KR., v. G.). Leicht löslich in heißen Alkoholen und Pyridin, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Nitrat. Blättchen (aus Methanol). Fast unlöslich in Wasser (KR., v. G.).

Diisobutylthalliumhydroxyd $C_8H_{19}OTl = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Tl \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei tropfenweiser Zugabe von Isobutylmagnesiumchlorid zu Thallium(III)-chlorid in Äther bei —15° (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 1936). — Chlorid $C_8H_{18}Tl \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol, Pyridin, Benzol oder Äther). Verpufft beim Erhitzen auf 240—250° (KR., v. G.). Löst sich in heißen Alkoholen leichter als Dibutylthalliumchlorid, sehr schwer löslich in heißem Wasser; 100 g Pyridin lösen bei 30,2° 1,05 g. — Nitrat. Krystalle. Sehr schwer löslich (KR., v. G.).

Diisoamylthalliumhydroxyd $C_{10}H_{23}OTl = (C_5H_{11})_2Tl \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht bei tropfenweiser Zugabe von Isoamylmagnesiumchlorid zu Thallium(III)-chlorid in Äther bei —15° (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 1937). — Fluorid $C_{10}H_{22}Tl \cdot F$. Prismen. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 216—218° unter Zersetzung und verpufft bei ca. 220° (KR., v. G.). Sehr leicht löslich in heißem Pyridin, leicht in Alkoholen und kaltem Pyridin, löslich in

heißem Benzol, sehr schwer löslich in Äther: 100 g Wasser lösen bei 18° ca. 1 g; in heißem Wasser leichter löslich. Fällungsreaktionen mit verschiedenen Anionen: KR., v. G. — Chlorid $C_{10}H_{22}Tl\cdot Cl$. Nadeln. Verpufft beim raschen Erhitzen bei 253—257° (KR., v. G.). In Wasser schwerer, in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Diisobutylthalliumchlorid: bei 30,2° lösen 100 g Pyridin 1,74 g, 100 g Alkohol 0,31 g. — Perchlorat. Tafeln. Löslich in heißem Wasser (KR., v. G.). [TREWENDT]

XXVII. C-Beryllium-Verbindungen.

Literatur: E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 120. — CH. COURTOT in V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN, Traité de chimie organique. Bd. V [Paris 1937], S. 84.

1. Verbindungen, die vom Typus R·BeH ableitbar sind.

Berylliumdimethyl $C_2H_6Be = (CH_3)_2Be$. *B.* In ca. 90%iger Ausbeute aus wasserfreiem Berylliumchlorid und Methylmagnesiumjodid in Äther in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2665; vgl. a. KRAUSE, WENDT, *B.* **56**, 467). Durch Erhitzen von Beryllium und Quecksilberdimethyl im Rohr auf 130° (LAWROW, Ж. **16** [1884], 93; *Bl.* [2] **41** [1884], 548). Beim Erhitzen von Methylberylliumjodid (G., SCH., *Am. Soc.* **49**, 2907). — Nadeln (aus Äther). Sublimiert unzersetzt bei ca. 200° (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2666). — Gibt bei raschem Überhitzen einen grauen oder braunen Spiegel (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2667). Entflammt an der Luft, besonders an feuchter Luft, und brennt mit leuchtender Flamme unter Entwicklung von weißem Rauch; die äther. Lösung zeigt bei Berührung mit trockner Luft starke Rauchentwicklung und entzündet sich an feuchter Luft (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2667). Bei der Zersetzung durch Wasser entwickelt sich Methan (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2667). Beim Behandeln mit der äquivalenten Menge Jod erhält man Methylberylliumjodid (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2668). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf festes Berylliumdimethyl findet Entflammung statt, bei der Einw. auf eine äther. Berylliumdimethyl-Lösung entsteht Essigsäure (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2667). Gibt mit Benzophenon Methyldiphenylcarbinol (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2668). Liefert mit Benzoylchlorid Dimethylphenylcarbinol (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2668). Mit Phenylisocyanat in äther. Lösung erhält man Acetanilid; reagiert analog mit α-Naphthylisocyanat (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2668). Über die Reaktion mit Azobenzol vgl. G., SCH., *R.* **48**, 1130. — Gibt beim Behandeln mit Michlers Keton in Äther + Benzol und aufeinanderfolgenden Zusatz von Wasser und Jod in Eisessig eine grüne Färbung (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2668).

Berylliumdiäthyl $C_4H_{10}Be = (C_2H_5)_2Be$ (H 645). Konnte von GILMAN, SCHULZE (*Soc.* **1927**, 2664) nach der Methode von CAHOURS (*J.* **1873**, 520) nicht wieder erhalten werden. — *B.* Aus wasserfreiem Berylliumchlorid und Äthylmagnesiumjodid in Äther in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2666). — Erstarrt bei starkem Abkühlen zu Krystallen, die bei —13° bis —11° schmelzen. Kp_{15}: 110°; Kp_4: 93—95°. Lösungsvermögen für Berylliumoxyd, Berylliumäthylat und den durch Überhitzen von Berylliumdiäthyl gebildeten braunen oder grauen Spiegel: G., SCH. — Entflammt an der Luft und brennt mit leuchtender Flamme unter Entwicklung von weißem Rauch. Gibt bei der Zersetzung durch Wasser Äthan. Beim Behandeln mit Kohlendioxyd in äther. Lösung erhält man Triäthylcarbinol. Bei der Einw. von überschüssigem Berylliumchlorid in Äther entsteht Äthylberylliumchlorid. Reduziert Benzophenon zu Benzhydrol. Liefert mit Phenylisocyanat in äther. Lösung Propionanilid. — Gibt beim Versetzen mit Michlers Keton in Äther + Benzol und aufeinanderfolgenden Zusatz von Wasser und Jod in Eisessig eine grüne Färbung.

Berylliumdibutyl $C_8H_{18}Be = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2Be$. *B.* Aus wasserfreiem Berylliumchlorid und Butylmagnesiumjodid in Äther in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2667). — Mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: ca. 170°. — Oxydiert sich rasch an der Luft, ohne sich zu entzünden. Liefert mit Phenylisocyanat in äther. Lösung n-Valeranilid. — Gibt beim Versetzen mit Michlers Keton und aufeinanderfolgenden Zusatz von Wasser und Jod in Eisessig eine blaue Färbung.

2. Verbindungen R·Be·OH.

1. **Methylberylliumhydroxyd** $CH_4OBe = CH_3 \cdot Be \cdot OH$. — Jodid $CH_3 \cdot BeJ$. *B.* Entsteht bei 15-stdg. Erwärmen von Berylliumpulver mit Methyljodid in Äther bei Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid im geschlossenen Gefäß auf 80—90° (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **49**, 2906); nach dem ähnlichen Verfahren von DURAND (*C. r.* **182**, 1164) konnten GILMAN, SCHULZE (*Am. Soc.* **49**, 2904) die Verbindung nicht erhalten. Beim Behandeln von Berylliumdimethyl mit der äquivalenten Menge Jod (G., SCH., *Soc.* **1927**, 2668). Sehr leicht löslich in Äther (G., SCH., *Am. Soc.* **49**, 2904). Wird durch Wasser unter Bildung von Methan zersetzt (G., SCH., *Am. Soc.* **49**, 2907). Gibt beim Erhitzen Berylliumdimethyl und einen weißen Rauch (G., SCH., *Am. Soc.* **49**, 2907). Reagiert mit Phenylisocyanat unter Bildung von Acetanilid (G., SCH., *Am. Soc.* **49**, 2907). Gibt bei ca. 15 Min. langem Aufbewahren mit Michlers Keton in Äther + Benzol, Hydrolysieren mit Wasser und Zusatz von Jod in Eisessig eine charakteristische Färbung (G., SCH., *Am. Soc.* **49**, 2906 Anm. 8).

2. **Äthylberylliumhydroxyd** $C_2H_6OBe = C_2H_5 \cdot Be \cdot OH$. *B.* Das Chlorid erhält man durch Einw. von überschüssigem Berylliumchlorid auf Berylliumdiäthyl in Äther (GILMAN, SCHULZE, *Soc.* **1927**, 2669). Das Bromid entsteht beim Erwärmen von Berylliumpulver mit Äthylbromid bei Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid, Berylliumchlorid oder freiem Brom in Äther im geschlossenen Gefäß auf 80—90°; das Jodid bildet sich in analoger Reaktion bei Anwendung von Äthyljodid, konnte aber nach dem ähnlichen Verfahren von DURAND (*C. r.* **182**, 1162) nicht erhalten werden (G., SCH., *Am. Soc.* **49**, 2906). — Die Reaktionen der Halogenide verlaufen entsprechend denen des Methylberylliumjodids (G., SCH., *Am. Soc.* **49**, 2907).

3. **Butylberylliumhydroxyd** $C_4H_{10}OBe = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Be \cdot OH$. — Jodid $C_4H_9 \cdot BeI$. *B.* Beim Erwärmen von Berylliumpulver mit Butyljodid bei Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid, Berylliumchlorid oder freiem Brom in Äther im geschlossenen Gefäß auf 80—90° (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **49**, 2906). Die Reaktionen verlaufen analog denen des Methylberylliumjodids.

XXVIII. C-Magnesium-Verbindungen.

Literatur: C. J. WEST, H. GILMAN, Organomagnesium compounds in synthetic chemistry. A bibliography of the Grignard reaction, 1900—1921 [Washington 1922]. — F. RUNGE, Organometallverbindungen, Tl. 1: Organomagnesiumverbindungen [Stuttgart 1932] (Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. XVI). — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 42. — CH. COURTOT in V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN, Traité de chimie organique, Bd. V [Paris 1937], S. 87.

1. Vom Typus R·MgH ableitbare Verbindungen.

Magnesiumdimethyl $C_2H_6Mg = (CH_3)_2Mg$. *B.* In geringer Menge bei der Destillation von Methylmagnesiumchlorid bei 190° unter 0,2 mm Druck (GILMAN, BROWN, *R.* **48**, 1134). — Krystalle. Löslich in Äther. — Reagiert heftig mit Luft und mit Wasser. — Die ätherische Lösung gibt beim Versetzen mit Michlers Keton in Benzol und nachfolgenden Hydrolysieren mit Wasser und Oxydieren mit Jod in Eisessig eine charakteristische Färbung.

Magnesiumdiäthyl $C_4H_{10}Mg = (C_2H_5)_2Mg$ (E I 602). *B.* Aus Quecksilberdiäthyl beim Erhitzen mit Magnesiumpulver in Gegenwart von wenig Quecksilber(II)-chlorid im Rohr bei 130° unter vermindertem Druck (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **49**, 2329). — Hellgraues oder braunes Pulver. Löslich in Äther (G., SCH.). — Entzündet sich an der Luft spontan (G., SCH.). Beim Behandeln mit Acetylchlorid in Äther und nachfolgenden Hydrolysieren mit Eiswasser und wenig Salzsäure entsteht Methyldiäthylcarbinol (G., SCH.). Bei der Einw. von Magnesiumdiäthyl auf ein Gemisch von Benzophenon, Magnesium und Magnesiumjodid

in Äther + Benzol in einer Wasserstoffatmosphäre erhält man Äthyldiphenylcarbinol und Benzpinakon (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **51**, 3154). — Gibt mit Michlers Keton in Äther + Benzol bei aufeinanderfolgendem Zusatz von Wasser und Jod in Eisessig rasch eine charakteristische Färbung (G., SCH.).

2. Hydroxymagnesium-Verbindungen R·Mg·OH.

A. Mono-hydroxymagnesium-Kohlenwasserstoffe.

1. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_nH_{2n+1}\cdot Mg\cdot OH$.

W. SCHLENK und W. SCHLENK jun. (*B.* **62**, 920) fanden 1929, daß Dioxan aus äther. Alkylmagnesiumhalogenid-Lösungen unlösliche Dioxan-Verbindungen von Alkylmagnesiumhalogenid und von Magnesiumhalogenid quantitativ ausfällt, während in der äther. Lösung Dialkylmagnesiumverbindungen R_2Mg zurückbleiben, die sich derzeit auf diese Weise am einfachsten darstellen lassen. Sie schlossen daraus auf das Vorliegen eines Disproportionierungs-Gleichgewichts, für das sich auf Grund der weiteren Feststellung, daß die Gleichgewichtslage von der Konzentration unabhängig ist, folgende Formulierung ergab: $2R\cdot MgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$. Daß in derartigen Lösungen entgegen anderweitiger Auffassung (vgl. z. B. TERENTJEW, *Z. anorg. Ch.* **156**, 73; Ж. **58**, 1252; JOLIBOIS, *C. r.* **183**, 971; KIERZEK, *Bl.* [4] **41**, 1305; IWANOW, *C. r.* **185**, 505; *Bl.* [4] **43**, 442) monomolekulare Halogenide R·MgX vorliegen, wurde auch durch ebullioskopische Bestimmungen von MEISENHEIMER, SCHLICHENMAIER (*B.* **61**, 720) sehr wahrscheinlich gemacht. Mit Ausnahme der Chloride, deren Lösungen reich an Dialkylmagnesium sind, ist im Gleichgewicht das Alkylmagnesiumhalogenid begünstigt, doch findet mit wachsender Kettenlänge eine Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts statt (W. SCHLENK jun., *B.* **64** [1931], 734). An der quantitativen Zuverlässigkeit der Dioxan-Fällungsmethode sind später Zweifel aufgetaucht, die jedoch bislang keinen grundlegenden Wandel in der Auffassung von der Konstitution der Alkylmagnesium-Lösungen herbeigeführt haben (vgl. COPE, *Am. Soc.* **57** [1935], 2238; **60** [1938], 2216; NOLLER, *Am. Soc.* **53** [1931], 638; N., RANEY, *Am. Soc.* **62** [1940], 1750). Die Auffassung der Alkylmagnesiumhalogenid-Lösungen als Gleichgewichts-Systeme wurde durch W. SCHLENK jun. (*B.* **64**, 736) dadurch weiter gestützt, daß es ihm gelang, Phenylmagnesiumjodid aus Diphenylmagnesium und Magnesiumjodid darzustellen. Zur Konstitution der Alkylmagnesiumhalogenid-Lösungen vgl. außer der E I **4**, 602 Anm. 1 zitierten Literatur noch GRIGNARD, *C. r.* **185**, 507; *Bl.* [4] **39**, 1288; **41**, 759; JOB, DUBIEN, *C. r.* **184**, 155; MINGOIA, *G.* **58**, 532, 539; RIBAS, TAPIA, *An. Soc. españ.* **14**, 949; *C.* **1933** I, 3917.

Über die Konstitution der Ätherate von Alkylmagnesiumhalogeniden ist eine einheitliche Auffassung bisher nicht entwickelt worden. Die meiste Beachtung fanden die Formel I mit 4 als ungleichwertig betrachteten Hauptvalenz-Bindungen (GRIGNARD, *C. r.* **136** [1903], 1260; *Bl.* [3] **29** [1903], 944; [4] **39**, 1289)

I. $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}MgX\\R\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}(C_2H_5)_2O\\(C_2H_5)_2O\end{matrix}\!>\!Mg\!<\!\begin{matrix}X\\R\end{matrix}$

und die Komplexformel II von MEISENHEIMER, CASPER (*B.* **54**, 1656) für das von TSCHELINZEW (*B.* **39**, 773) in Lösung nachgewiesene Diätherat, die MEISENHEIMER seinen Diskussionen über den Mechanismus der Magnesium-Reaktionen zugrunde legt. Zur Konstitution der Ätherate vgl. noch TSCHELINZEW, Individuelle magnesiumorganische Verbindungen [Moskau 1908], S. 100 [russisch]; *C. r. Doklady* **14** [1937], 337; *C.* **1938** I, 2342; MEISENHEIMER, *A.* **442**, 180; M., SCHLICHENMAIER, *B.* **61**, 720; TERENTJEW, *Z. anorg. Ch.* **156**, 79; DUVAL, *C. r.* **202** [1936], 1184; DECOMBE, DUVAL, *C. r.* **206** [1938], 1024; BEYER, *Kimya Ann.* **2**, Nr. 14, S. 19; Nr. 15, S. 25; *C.* **1939** I, 1538; vgl. a. PFEIFFER, BLANK, *J. pr.* [2] **153** [1939], 242; COURTOT in GRIGNARD, Traité de chimie organique, Bd. V [Paris 1937], S. 118. Die meisten Ätherate lassen sich durch Abkühlen ihrer nicht zu verd. Lösungen mit Kohlendioxyd-Aceton-Gemisch als große, bei Raumtemperatur wieder schmelzende Krystalle abscheiden und auf diese Weise zur Reinigung der Alkylmagnesiumhalogenide verwenden (W. SCHLENK, W. SCHLENK jun., *B.* **62**, 921).

Die ätherfreien Alkylmagnesiumhalogenide zeigen bei der Oxydation durch Luft, Sauerstoff oder Stickoxydul, starke Luminescenzerscheinungen, ihre Ätherate zeigen dagegen unter analogen Bedingungen nur in sehr verd. Lösungen schwache Luminescenz (MOELLER, *Arch. Pharm. Chemi* **21** [1914], 449, 466; LIFSCHITZ, *Helv.* **1** [1918], 473; L., KALBERER, *Ph. Ch.* **102**, 396; DUFFORD, NIGHTINGALE, GADDUM, *Am. Soc.* **49**, 1858; D., *Am. Soc.* **50**, 1822).

Quantitative Bestimmung. Zur quantitativen Bestimmung von Alkylmagnesiumhalogeniden wird ihre äther. Lösung mit Wasser zersetzt, das ausfallende Magnesiumhydroxyd in überschüssiger titrierter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst und der Überschuß der Säure mit Lauge in Gegenwart von Methylorange oder besser Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert (GILMAN, Mitarb., *Am. Soc.* **45**, 153, 156; GI., MEYERS, *R.* **45**, 314; GI., ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1577; vgl. H. TH. DÖSCHER, Dissert. [Berlin 1908], S. 35). Alkylmagnesiumhalogenide, die gasförmige Zersetzungsprodukte geben, können nach der Zerewitinowschen Methode durch Zersetzung mit Wasser oder verd. Säuren und Ermittlung der entwickelten Gasmenge quantitativ bestimmt werden (GI., Mitarb., *Am. Soc.* **45**, 152, 155; GI., MEYERS, *R.* **45**, 317). JOB, REICH (*Bl.* [4] **33**, 1416) und JOB, REICH, DUBIEN (*Bl.* [4] **37**, 977) bestimmen den Alkylmagnesiumhalogenid-Gehalt äther. Lösungen durch Hinzufügen von überschüssigem Jod und Rücktitration mit Thiosulfat (vgl. dagegen GI., M., *R.* **45**, 315). Ältere Angaben über die Titration mit Jod s. bei BODROUX, *C. r.* **135** [1902], 1350; JOLIBOIS, *C. r.* **155** [1912], 214; LEROIDE, *A. ch.* [9] **16**, 359; GI., *Am. Soc.* **45**, 151.

1. Methylmagnesiumhydroxyd $CH_4OMg = CH_3\cdot Mg\cdot OH$ (H 646; E I 602).

Darstellung. Zur Darstellung einer Lösung von Methylmagnesiumchlorid wird Magnesium mit wenig Methyljodid oder Äthylbromid unter Zusatz von wenig Jod und Äther aktiviert, trockner Äther hinzugefügt und nach Erhitzen zum Sieden Methylchlorid eingeleitet (SCHMALFUSS, D.R.P. 374368; *C.* **1923** IV, 721; *Frdl.* **14**, 100; *J. pr.* [2] **108**, 89; vgl. a. BREDT-SAVELSBERG, *J. pr.* [2] **107**, 68; KRAUSE, *B.* **62**, 1878). Über die Darstellung einer Lösung von Methylmagnesiumjodid in Diisoamyläther vgl. KOHLER, STONE, FUSON, *Am. Soc.* **49**, 3183. Über die Bildung geringer Mengen von Methan, Äthan und Äthylen bei der Darstellung von Methylmagnesiumjodid in Diäthyläther oder Dibutyläther vgl. GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **50**, 3338.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Wärme und anorganischen Reagenzien. Bei der Destillation von Methylmagnesiumchlorid bei 190° unter 0,2 mm Druck erhält man in geringer Menge Magnesiumdimethyl (GILMAN, BROWN, *R.* **48**, 1134). Die äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid zersetzt sich auch bei mehrere Monate langem Aufbewahren unter Luftabschluß nur wenig (GI., MEYERS, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 61; *C.* **1923** I, 816; MEISENHEIMER, SCHLICHENMAIER, *B.* **61**, 723, 2043). Über Luminescenzerscheinungen bei der Oxydation s. S. 1030. Wird trockne, von Kohlendioxyd befreite, mit Ätherdampf gesättigte Luft in eine äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung eingeleitet, so erhält man die Verbindung $3C_4H_{10}O + MgO + 3CH_3\cdot O\cdot MgI$ (E II 1, 324) (MEI., *B.* **61**, 712); daneben entsteht Methyljodid (MEI., SCH., *B.* **61**, 2031). Einfluß der Konzentration, des Sauerstoffpartialdruckes und des Lösungsmittels auf diese Reaktion: MEI., SCH. Die Umsetzung einer äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung mit der berechneten Menge absol. Alkohols führt zu einem Magnesiumjodidäthylatätherat und Methan (MEI., *B.* **61**, 712).

Die Zersetzung einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid mit Schwefelwasserstoff verläuft analog der Zersetzung mit Wasser (KIERZEK, *Bl.* [4] **41**, 1304, 1307). Bei der Zersetzung von Methylmagnesiumjodid in Diäthyläther oder Dibutyläther mit verd. Schwefelsäure erhält man Methan und geringe Mengen Äthylen und Wasserstoff (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **50**, 3339). Die Lösung von Methylmagnesiumbromid oder -jodid in Äther liefert mit Monochloramin unterhalb 0° Methylamin und Ammoniak (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194). Methylmagnesiumjodid gibt beim Behandeln mit Thallium(III)-chlorid (GODDARD, *Soc.* **119**, 673) oder mit der ätherlöslichen Pyridinverbindung des Thallium(III)-bromids (BERRY, LOWRY, *Soc.* **1928**, 1758) Dimethylthalliumjodid. Methylmagnesiumjodid liefert bei der Einw. von Vanadintetrachlorid in der Kälte Äthylen (SUPNIEWSKI, *Roczniki Chem.* **7**, 174; *C.* **1928** I, 1523). Methylmagnesiumjodid gibt mit Arsen(III)-oxyd in Diisoamyläther in Stickstoffatmosphäre Trimethylarsin (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, *Roczniki Chem.* **6** [1926], 797, 798).

Beispiele für die Einwirkung von Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe und von Oxyverbindungen und ihren Derivaten. Gasentwicklung bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Trichlornitromethan, Tribromnitromethan, Nitrobenzol, 2-Nitro-toluol und 2.4.5.6-Tetrachlor-1.3-dinitro-benzol: GILMAN, FOTHERGILL, *Bl.* [4] **45**, 1135; auf Nitrobenzol: GI., FO., *Am. Soc.* **49**, 2817. Bestimmung der entwickelten Gasmenge und des Verbrauchs an Reagens bei Reaktionen von Methylmagnesiumjodid mit organischen Verbindungen: KOHLER, STONE, FUSON, *Am. Soc.* **49**, 3186. Das Bromid liefert bei der Einw. auf 1.3-Dibrom-propen-(1) in Diäthyläther oder Dipropyläther Äthan, wenig Methan, 1-Brom-buten-(1), Erythren, Octadien-(2.6) und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$(?) (E II 1, 171) (KIRRMANN, *C. r.* **182**, 1630). Zur Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit Benzylchlorid nach SPÄTH (*M.* **34** [1913], 1992) vgl. FUSON, *Am. Soc.*

48, 2686, 2937; SPÄTH, *B.* 60, 702. Methylmagnesiumjodid liefert bei Behandlung mit Äthylnitrat, Äthylenglykoldinitrat, Glycerintrinitrat und Pentaerythrittetranitrat in Äther hauptsächlich N.N-Dimethyl-hydroxylamin (HEPWORTH, *Soc.* 119, 254). Über die Reaktion mit Äthylmercaptan s. E II 1, 342. Das Jodid liefert bei der Einw. von 2-Chlor-cycloheptanol-(1) in Äther, nachfolgendem Erhitzen des ätherfreien Reaktionsgemisches auf 100° und anschließendem Behandeln mit verd. Säure Methylcyclohexylcarbinol, neben Äthylidencyclohexan (GODCHOT, CAUQUIL, *C. r.* 186, 376). Methylmagnesiumjodid reduziert Diphenylsulfoxyd teilweise zu Diphenylsulfid, reagiert nicht mit Diphenylsulfon, Phenylbenzylsulfon, Trimethylentrisulfoxyd und Trimethylentrisulfon (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* 119, 1196). Methylmagnesiumjodid liefert mit $^1/_3$ Mol Phenyl-o-tolyl-telluriddibromid Phenyl-o-tolyltellurid (LEDERER, *B.* 53, 1677).

Beispiele für die Einwirkung von Aldehyden und Ketonen. Über die Einw. von Aceton auf die Doppelverbindung von Methylmagnesiumjodid mit Äther vgl. MEISENHEIMER, CASPER, *B.* 54, 1656. Methan-Entwicklung bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Aceton, Propionaldehyd und Isovaleraldehyd in Diisoamyläther in Gegenwart von Chlorwasserstoff: BHAGWAT, *Soc.* 123, 1805. Methylmagnesiumbromid gibt bei allmählichem Eintragen in überschüssiges α-Brom-önanthol bei —10° 2-Methyl-octen-(2), 3-Brom-octanol-(2), Dimethyl-n-hexyl-carbinol und Methyl-n-hexyl-keton (KIRRMANN, *C. r.* 184, 1463; *A. ch.* [10] 11, 239, 277). Die Reaktionen zwischen Methylmagnesiumbromid und Propargylaldehyd-diäthylacetal verlaufen analog den Reaktionen zwischen Äthylmagnesiumbromid und Propargylaldehyd-diäthylacetal, s. S. 1035. Methylmagnesiumbromid gibt bei der Einw. auf Zimtaldehyd in Äther Zimtalkohol und Methylstyrylketon (MARSHALL, *Soc.* 127, 2186). Methylmagnesiumjodid liefert beim Behandeln mit Benzophenon in Äther, folgenden Einleiten von trocknem Schwefeldioxyd in das in Äther suspendierte Reaktionsprodukt bis zur Sättigung und Behandeln der entstandenen rotbraunen Masse mit heißem Wasser 1.1.3.3-Tetraphenyl-buten-(1) (Syst. Nr. 492) (SCHMIDT-NICKELS, *B.* 62, 919); gibt bei der Einw. von Benzophenon-methylimid und Methyljodid 1-Dimethylamino-1.1-diphenyl-äthan (SOMMELET, *C. r.* 183, 302).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren, Oxycarbonsäuren und ihren Derivaten. Gasentwicklung bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Benzoesäure: GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* 49, 2817. Die Umsetzung von Methylmagnesiumchlorid mit Benzoesäureäthylester in Äther zu Dimethylphenylcarbinol wird durch Feuchtigkeit nicht beeinflußt (SCHMALFUSS, WETZEL, *J. pr.* [2] 109, 158). Methylmagnesiumjodid liefert bei der Einw. auf 2-Cyan-benzylbromid in Äther als Hauptprodukt 2.2′-Dicyan-dibenzyl (FUSON, *Am. Soc.* 48, 835). 2 Mol Methylmagnesiumjodid geben mit 1 Mol Äthylester der Phenylpropiolsäure unter Kühlung 3-Oxy-3-methyl-1-phenyl-butin-(1), mit 1 Mol Natriumsalz 3-Oxo-1-phenyl-butin-(1) und mit 1 Mol Amid Phenylpropiolsäurenitril; mit Zimtsäureamid entsteht bei analoger Behandlung Zimtsäurenitril, mit Hydrozimtsäureamid Hydrozimtsäurenitril (WILSON, HYSLOP, *Soc.* 123, 2615). 3 Mol Methylmagnesiumjodid liefern mit 1 Mol Cyanameisensäure-methylester in kaltem Äther geringe Mengen Dimethyl-acetylcarbinol (FINGER, GAUL, *J. pr.* [2] 111, 57). Aus Methylmagnesiumjodid und 2.3.4.5-Tetrahydro-phthalsäure oder in besserer Ausbeute mit deren Anhydrid in siedendem Äther erhält man 3-Methyl-4.5.6.9-tetrahydro-phthalid (Syst. Nr. 2461), neben anderen Produkten (BERLINGOZZI, MAZZA, *G.* 56, 93); analog entsteht aus Methylmagnesiumjodid und 4.5-Dihydrophthalsäureanhydrid in siedendem Äther 3-Methyl-5.6-dihydro-phthalid, neben anderen Produkten (BERLINGOZZI, *G.* 57, 250). Bei der Einw. von 4 Mol Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol Diglykolsäure-diäthylester erhält man Bis-[β-oxy-isobutyl]-äther (E II 1, 547) (GODCHOT, *C. r.* 184, 820). Methylmagnesiumbromid gibt bei Einw. auf Methyläthylketoncyanhydrin tert.-Amylalkohol, Methyläthylketon und wenig 3-Methyl-pentanol-(3)-on-(2) (GEURDEN, *Bl. Acad. Belgique* [5] 11, 708; *C.* 1926 I, 3147).

Beispiele für die Einwirkung weiterer organischer Verbindungen. Methylmagnesiumjodid liefert mit p-Toluolsulfochlorid in Äther hauptsächlich Di-p-tolyl-disulfoxyd und wenig Methyl-p-tolylsulfid (WEDEKIND, SCHENK, *B.* 54, 1608); bei direkter Einw. auf Di-p-tolyl-disulfoxyd entsteht Methyl-p-tolyl-sulfid (GILMAN, SMITH, PARKER, *Am. Soc.* 47, 858). Methylmagnesiumjodid gibt beim Kochen mit N.N-Dimethyl-butyramid in Diäthyläther oder Dipropyläther in Gegenwart von Methyljodid je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Methan, Methylpropylketon, 2-Dimethylamino-2-methyl-pentan, 3-Dimethylamino-3-methyl-hexan und 4-Methyl-nonanol-(4)-on-(6); reagiert analog mit N.N-Diäthyl-butyramid (S. 604) (MONTAGNE, *A. ch.* [10] 13, 60, 62, 70, 97; vgl. M., *C. r.* 183, 218; 186, 876); bei gleichzeitiger Anwesenheit von Butylbromid oder -jodid in Benzol erhält man aus Methylmagnesiumjodid und N.N-Diäthyl-butyramid neben 2-Diäthylamino-2-methylpentan 4-Diäthylamino-4-methyl-nonan (MONTAGNE, *C. r.* 187, 129; *A. ch.* [10] 13, 103). Methylmagnesiumjodid reagiert mit Zimtsäuremethylanilid unter Bildung von Benzalaceton und Methylanilin (MAXIM, JOANID, *Bulet. Soc. chim. România* 10, 45; *C.* 1928 II, 755). Bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid auf α-Dimethylamino-isobutyronitril erhält man 2.3-Bis-

dimethylamino-2.3-dimethyl-butan; bei der Umsetzung mit α-Piperidino-isobutyronitril in Äther bildet sich N-tert.-Butyl-piperidin (VELGHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 303; *C.* **1926** I, 875). Methylmagnesiumjodid liefert mit Azobenzol in Äther bei Siedetemperatur (GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* **47**, 2407) oder bei 17° (RHEINBOLDT, KIRBERG, *J. pr.* [2] **118**, 8) Hydrazobenzol; daneben entsteht Äthan (RH., K.). Methylmagnesiumjodid gibt mit der äquimolekularen Menge Äthylzinkjodid in Äther Zinkmethyläthyl(?) (JOB, REICH, *Bl.* [4] **33**, 1427). Bei der Einw. von überschüssigem Methylmagnesiumjodid auf Cyclopentenoxyd in Äther auf dem Wasserbad erhält man cis(?)-1-Methyl-cyclopentanol-(2) (GODCHOT, BEDOS, *C. r.* **182**, 394), auf Cycloheptenoxyd 1-Methyl-cycloheptanol-(1) (G., B., *C. r.* **184**, 210).

Analytisches. Additionelle Verbindungen der Methylmagnesiumhalogenide.

Reinheitsprüfung von Methylmagnesiumjodid: E. MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien, 5. Aufl. [Darmstadt 1939], S. 380. Methylmagnesiumhalogenide geben bei Zusatz einer 1%igen Benzol-Lösung von Michlers Keton, nachfolgender Hydrolyse durch Wasser und Zufügen einiger Tropfen Jod in Eisessig eine charakteristische blaugrüne Färbung (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **47**, 2002; *Bl.* [4] **41**, 1479). Ausführliche Beschreibung dieser Methode s. bei Äthylmagnesiumhydroxyd, S. 1036; Methylmagnesiumjodid wird durch diese Reaktion noch in 0,02—0,03 m-Lösung nachgewiesen (G., HECK, *R.* **48**, 195). — Quantitative Bestimmung s. S. 1031.

Verbindung von Methylmagnesiumbromid mit Diisoamyläther $CH_3 \cdot MgBr + \frac{1}{2}(C_5H_{11})_2O$. Vgl. darüber MEISENHEIMER, *B.* **61**, 716.

Verbindung von Methylmagnesiumjodid mit Diisoamyläther $CH_3 \cdot MgI + (C_5H_{11})_2O$. Zur Bildung nach ZEREWITINOW, *B.* **41** [1908], 2244 vgl. MEISENHEIMER, *B.* **61**, 714.

2. Äthylmagnesiumhydroxyd $C_2H_6OMg = C_2H_5 \cdot Mg \cdot OH$ (H 656; E I 604).

Darstellung, physikalische Eigenschaften.

Die Bildung von äther. Äthylmagnesiumchlorid-Lösung verläuft rasch, wenn man Magnesiumpulver zuerst mit einigen Tropfen einer äther. Lösung von Äthyljodid und Jod versetzt und dann unter kräftigem Rühren Äthylchlorid in Äther unterhalb 5° hinzufügt (TANAKA, KUWATA, *Rep. aeron. Res. Inst. Tokyo* **2** [1927], 411; *C.* **1928** I, 2593). Zur Darstellung einer äther. Äthylmagnesiumbromid-Lösung aus Äthylbromid vgl. KONDYREW, MANOJEW, *B.* **58**, 464; Ж. **56**, 129; GILMAN, ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585; einer äther. Äthylmagnesiumjodid-Lösung aus Äthyljodid vgl. Ko., SSUSI, *B.* **62**, 1856; Ж. **61**, 1913; GI., MEYERS, *Am. Soc.* **45**, 159; GI., VANDERWAL, *Bl.* [4] **45**, 346. Darstellung einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid in Dibutyläther: MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN, *Am. Soc.* **50**, 2811. Über die Bildung geringer Mengen Äthan, Butan und Äthylen bei der Darstellung von Äthylmagnesiumbromid in Diäthyläther oder Dibutyläther vgl. GI., FOTHERGILL, *Am. Soc.* **50**, 3338.

Leitfähigkeit von Äthylmagnesiumbromid in Äther: KONDYREW, *B.* **58**, 463; bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 13° und 30°: Ko., MANOJEW, *B.* **58**, 465; Ж. **56**, 134; von Äthylmagnesiumjodid in Äther bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen: Ko., SSUSI, *B.* **62**, 1857; Ж. **61**, 1917. Elektromotorische Kraft einer Kette $Mg/MgBr_2 - 2(C_2H_5)_2O$/1.5 m-Lösung von $C_2H_5 \cdot MgBr/Mg$: DUFFORD, NIGHTINGALE, GADDUM, *Am. Soc.* **49**, 1863.

Chemisches Verhalten.

Einwirkung von Licht, Elektrizität und Wärme; Einwirkung von anorganischen Reagenzien. Äthylmagnesiumbromid verändert sich nicht wesentlich bei mehrwöchiger Bestrahlung mit starkem Sonnenlicht oder mit Quecksilberbogenlicht (GILMAN, PETERSON, *R.* **48**, 247). Verhalten von Äthylmagnesiumbromid in Äther bei der Elektrolyse an Platin-Elektroden: RODEBUSH, PETERSON, *Am. Soc.* **51**, 638; zwischen einer Platinkathode und Magnesium-, Zink-, Kupfer- oder Aluminiumanoden: KONDYREW, *B.* **58**, 460; Ж. **52**, 17, 19; *C.* **1923** III, 836. Äthylmagnesiumbromid ist in siedendem Cymol stabil (GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **50**, 3338 Anm. b; G., PETERSON, *R.* **48**, 248), zersetzt sich bei 200° zu ca. 7%, bei 300° zu 14—17% (G., P.).

Die äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid ist unter Luftabschluß mehrere Monate haltbar (GILMAN, MEYERS, *Ind. Eng. Chem.* **14** [1922], 243; **15**, 61; *C.* **1923** I, 816). Über Luminescenzerscheinungen bei der Oxydation s. S. 1030. Äther. Äthylmagnesiumbromid-Lösung gibt bei der Einw. von feuchtem Äther oder von Luft die Verbindung $C_4H_{10}O + Mg(OH)Br$ (E II **1**, 323), bei längerem Einleiten von trockner Luft wurde einmal die Verbindung $2C_4H_{10}O + Mg(OH)Br + C_2H_5 \cdot O \cdot MgBr$ (E II **1**, 324) erhalten (MEISENHEIMER, *B.* **61**, 713, 714). Über Bildung von Äthylbromid bei dieser Reaktion vgl. MEI., SCHLICHENMAIER, *B.* **61**, 2040. Eine äther. Äthylmagnesiumjodid-Lösung liefert bei wochenlangem Aufbewahren an der Luft die Verbindung $C_4H_{10}O + C_2H_5 \cdot O \cdot MgI$ (E II **1**, 324), daneben zuweilen Magnesium-

jodid oder Magnesiumhydroxyd (MEI., B. 61, 710). Beim Einleiten von trockner, von Kohlendioxyd befreiter, mit Äther gesättigter Luft erhält man die Verbindung $3C_4H_{10}O + MgO + 3C_2H_5\cdot O\cdot MgI$ (E II 1, 324) (MEI., B. 61, 712) und Äthyljodid (MEI., SCH., B. 61, 2030, 2033). Äther. Äthylmagnesiumjodid-Lösung gibt auch beim Hinzufügen der berechneten Menge von absol. Alkohol Magnesiumjodidäthylat-ätherate (MEI., B. 61, 712). Beim Einleiten von Sauerstoff in eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid in Äther + Toluol unter Kühlung entsteht in geringer Menge eine peroxydartige Verbindung; beim Einleiten bei ca. 15° und Zersetzen mit Salzsäure erhält man Äthylalkohol (WUYTS, Bl. Soc. chim. Belg. 36, 225, 227, 229; C. 1927 I, 2995). Äthylmagnesiumbromid liefert im geschlossenen Gefäß bei 0° bei aufeinanderfolgender Einw. von Sauerstoff und Kohlendioxyd das Magnesiumbromid-Salz des Kohlensäure-monoäthylesters (IWANOW, C. r. 189, 52). Wärmetönungen der Reaktionen äther. Äthylmagnesiumbromid- und Äthylmagnesiumjodid-Lösungen mit Sauerstoff: LIFSCHITZ, KALBERER, Ph. Ch. 102, 407; IWANOW, Bl. [4] 39, 53; mit Wasser vor und nach der Oxydation: L., K. Über Farbreaktionen nach Einw. von Sauerstoff auf Äthylmagnesiumbromid s. S. 1036. Versetzt man eine äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid unter guter Kühlung mit 1 Mol 30%igem Wasserstoffperoxyd, so entsteht Äthylalkohol (ODDO, BINAGHI, G. 51 II, 348).

Individuelles Äthylmagnesiumjodid wird von trockner Salzsäure unter Bildung von Äthan und Magnesiumchloridjodid vollständig zersetzt, von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in Benzol oder ohne Lösungsmittel sowie von flüssiger Jodwasserstoffsäure nicht verändert; die äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid gibt mit Chlorwasserstoff Äthan und Magnesiumchloridbromid (HESS, RHEINBOLDT, B. 54, 2050). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Schwefelwasserstoff in trocknem Äther Äthan und Magnesiumbromidhydrosulfid (MINGOIA, G. 55, 716; vgl. a. BORGESON, WILKINSON, Am. Soc. 51, 1455); reagiert analog mit Selenwasserstoff (MI., G. 56, 837). Äther. Äthylmagnesiumbromid-Lösung gibt bei der Einw. von Selendioxyd in der Kälte Äthylseleninsäure (S. 540) (KARVE, Quart. J. indian chem. Soc. 2, 141; C. 1926 I, 562). Beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung von Äthylmagnesiumjodid entsteht wahrscheinlich die Verbindung $C_4H_{10}O + Mg(NH_2)I$ (s. E II 1, 324) (ODDO, CALDERARO, G. 53, 70). Äthylmagnesiumhalogenide in Äther geben beim Behandeln mit Monochloramin unterhalb 0° neben Ammoniak in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid abnehmende Mengen Äthylamin (COLEMAN, HAUSER, Am. Soc. 50, 1194). Bei der Einw. von Kupfer(I)-jodid auf eine äther. Äthylmagnesiumbromid-Lösung unter Eis-Kochsalzkühlung in Stickstoffatmosphäre erhält man eine grüne Lösung, die sich rasch bräunt und unter Gasentwicklung Kupfer abscheidet; reagiert analog mit Kupfer-(I)-cyanid (REICH, C. r. 177, 323). Bei der Elektrolyse von Äthylmagnesiumbromid-Lösung in Gegenwart von Quecksilber erhält man Magnesiumamalgam (KONDYREW, B. 61, 208; Ж. 60, 545). Äthylmagnesiumbromid zersetzt sich bei der Einw. von Thallium(I,III)-chlorobromid $Tl_4Cl_3Br_3$ in Äther unter Bildung von metallischem Thallium (GODDARD, Soc. 119, 676). Liefert mit sublimiertem Aluminiumchlorid in Äther Aluminiumtriäthyl-ätherat (KRAUSE, WENDT, B. 56, 471). Für die Umsetzung mit Bleichlorid verwendet man vorteilhafter Äthylmagnesiumchlorid an Stelle von Äthylmagnesiumjodid; man erhält neben Bleitetraäthyl geringe Mengen Hexaäthyldiplumban(?) (TANAKA, KUWATA, Rep. aeron. Res. Inst. Tokyo 2, 414; C. 1928 I, 2593). Beim Behandeln von Äthylmagnesiumbromid in Äther mit Arsen(III)-oxyd erhält man Triäthylarsin (GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, ZAMBRZYCKI, Roczniki Chem. 6 [1926], 799). Durch Einw. von Chrom(III)-chlorid in Benzol + Äther auf eine ätherische Lösung von Äthylmagnesiumbromid in einer Kohlenoxydatmosphäre bei 0° bis +4° und nachfolgende Hydrolyse erhält man Chromcarbonyl $Cr(CO)_6$ (JOB, CASSAL, Bl. [4] 41, 1042). Einw. von Eisen(II)-jodid auf Äthylmagnesiumjodid: JOB, REICH, C. r. 177, 1440.

Beispiele für die Einwirkung von Halogen-, Nitro- und Azido-Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe. Bei der Einw. von Bromoform (BINAGHI, G. 52 II, 136) oder Jodoform (ODDO, BI., G. 51 II, 335) auf Äthylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung erhält man Methan, Äthan, Acetylen, Methyl- und Methylenbromid bzw. -jodid, Äthyljodid und Äthylbromid, im Fall von Bromoform daneben Triäthylmethan. Aus Chloroform (BI., G. 52 II, 138) oder Tetrachlorkohlenstoff (BI., G. 53, 886) und Äthylmagnesiumbromid entstehen erst beim Erwärmen Methan und Äthylen, neben geringen Mengen Triäthylmethan und Äthylbromid. Wärmetönung der Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit Chlorpikrin in Äther: LIFSCHITZ, KALBERER, Ph. Ch. 102, 408. Über die Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit Tetrachloräthan, Hexachloräthan, α.β-Dichlor-äthylen und Tetrachloräthylen vgl. BI., G. 57, 673, 674. Äthylmagnesiumbromid gibt bei der Einw. auf überschüssiges 1.3-Dibrom-propen-(1) bei —10° 1-Brom-penten-(1); bei Verwendung von Äthylmagnesiumbromid im Überschuß erhält man Hepten-(3) (KIRRMANN, C. r. 182, 1631); mit 2.3-Dibrom-propen-(1) in Äther unter Kühlung entsteht 2-Brom-penten-(1) (LESPIEAU, BOURGUEL, C. r. 170, 1585; L., Bl. [4] 29, 531; BOUR., C. r. 177, 689; A. ch. [10] 3, 219, 376). Das Bromid gibt bei der Einw. auf 1-Brom-penten-(2) 3-Äthyl-penten-(1) und geringe Mengen Hepten-(3) (PRÉVOST, C. r. 187, 946). Bei der Umsetzung von Äthyl-

magnesiumbromid oder -jodid mit Nitrobenzol (s. E I 4. 605; HEPWORTH, *Soc.* **117**. 1008) entsteht außerdem N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-hydrazin (GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **51**, 828). Gasentwicklung bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Nitrobenzole, Nitrotoluole, Nitrobenzaldehyde, Nitrosobenzol und 4-Nitroso-diäthylanilin: GILMAN, FOTHERGILL, *Am. Soc.* **49**, 2817. Beim Behandeln von Phenyljodidchlorid mit Äthylmagnesiumbromid erhält man Äthylbenzol und Jodbenzol; bei großem Überschuß von Äthylmagnesiumbromid entsteht fast ausschließlich Äthylbenzol (HEPWORTH, *Soc.* **119**, 1247). Jodosobenzol und Jodobenzol werden beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid zu Jodbenzol reduziert (HE., *Soc.* **119**, 1245, 1249). Äthylmagnesiumbromid in Äther liefert mit 1.3-Diazido-benzol unter Kühlung mit Kältemischung 1.3-Bis-[ω-äthyl-triazeno]-benzol (Syst. Nr. 2233) (KLEINFELLER, *J. pr.* [2] **119**, 65). Zur Umsetzung von Äthylmagnesiumhalogenid mit Benzylchlorid nach SPÄTH (*M.* **34** [1913], 1993) vgl. FUSON, *Am. Soc.* **48**, 2940; BERT, *C. r.* **186**, 588. Reagiert schnell mit Triphenylchlormethan (GILMAN, PETERSON, *R.* **48**, 249).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy- und Oxoverbindungen und ihren Derivaten. Einw. von absol. Alkohol s. S. 1034. Äthylmagnesiumbromid liefert bei Behandlung mit Äthylnitrat, Äthylenglykoldinitrat, Glycerintrinitrat oder Pentaerythrittetranitrat in Äther hauptsächlich N.N-Diäthyl-hydroxylamin (HEPWORTH, *Soc.* **119**, 257). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Chlorsulfonsäureäthylester in Äther entstehen Diäthylsulfoxyd und Diäthylsulfid (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1194). Über die Reaktion mit Äthylmercaptan s. E II **1**, 342. Äthylmagnesiumbromid liefert bei der Einw. auf α-Brom-n-valeraldehyd 3-Äthyl-hepten-(3)(?) (E II **1**, 202) und eine nicht identifizierte bromhaltige Verbindung (KIRRMANN, *C. r.* **184**, 1463; *A. ch.* [10] **11**, 276). Äthylmagnesiumbromid gibt mit Diisopropylketon Äthyldiisopropylcarbinol und geringe Mengen Diisopropylcarbinol (STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 382; *C.* **1927** I, 715). Das Bromid gibt bei der Einw. von 1 Mol Propargylaldehyd-diäthylacetal in kaltem Äther [γ.γ-Diäthoxy-α-propinyl]-magnesiumbromid (E II **1**, 808); beim Erhitzen mit 0,5 Mol Propargylaldehyd-diäthylacetal in Äther und Behandeln mit angesäuertem Wasser erhält man γ-Äthoxy-α-pentin (E II **1**, 505) (GRARD, *C. r.* **189**, 541, 926; *A. ch.* [10] **13**, 347, 353, 359).

Nach MEISENHEIMER (*A.* **446**, 80) erhält man bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd in Äther je nach den Arbeitsbedingungen nebeneinander wechselnde Mengen der teilweise schon von MARSHALL (*Soc.* **107** [1915], 517) gefundenen Verbindungen: Äthylphenylcarbinol, Benzylalkohol, Propiophenon, α.α-Dibenzoyl-äthan, Äthan und ein bei 53—60° schmelzendes 1.3-Dioxy-2-methyl-1.3-diphenyl-propan (s. a. MEI., *A.* **442**, 180, 194; vgl. HESS, RHEINBOLDT, *B.* **54**, 2051). TERENTJEW (*Z. anorg. Ch.* **159**, 226; Ж. **58**, 1265, 1268) fand außerdem noch Benzylbenzoat. Über die Reduktionswirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Benzaldehyd vgl. noch RHEINBOLDT, ROLEFF, *J. pr.* [2] **109**, 180, 194. Äthylmagnesiumbromid liefert bei der Einw. auf Zimtaldehyd in Äther Zimtalkohol und Äthylstyrylketon (MARSHALL, *Soc.* **127**, 2187; MEI., *A.* **442**, 202, 206; **446**, 82 Anm. 1; vgl. HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 266). Die aus Äthylmagnesiumjodid und 3.5-Dimethoxybenzaldehyd in Äther entstehende Magnesiumverbindung zerfällt beim Zerlegen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Äthyl-[3.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol; nach vorangehendem Eindampfen der äther. Lösung erhält man 3.5-Dimethoxy-1-propenyl-benzol (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **107**, 107).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren, Oxycarbonsäuren und ihren Derivaten. Über die Umsetzungen von Äthylmagnesiumbromid mit Acetonitril s. E II **2**, 183, mit α-Chlor- oder β-Chlor-buttersäure-nitril s. E II **2**, 253, 254, mit Vinylacetonitril s. E II **2**, 390 bei den entsprechenden Nitrilen. Die Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit Benzoesäureäthylester zu Diäthylphenylcarbinol verläuft nach SCHMALFUSS, WETZEL (*J. pr.* [2] **109**, 159) bei Verwendung von feuchtem Äther besser als bei Verwendung von trocknem Äther. Diäthylphenylcarbinol erhält man auch aus Äthylmagnesiumjodid und Benzoylchlorid (GILMAN, FOTHERGILL, PARKER, *R.* **48**, 750). Äthylmagnesiumbromid liefert mit 1 Mol Dibenzoylperoxyd in Äther + Benzol bei 0° bis —5° Benzoesäureäthylester (GILMAN, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2818). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Dibenzoyldiimid in Äther Dibenzoylhydrazin und N-Äthyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin, mit Benzoyl-phenyl-diimid in Äther N'-Benzoyl-N-äthyl-N-phenyl-hydrazin (STOLLÉ, REICHERT, *J. pr.* [2] **122**, 346). Beim Behandeln von Monothiobenzoesäure-S-äthylester mit Äthylmagnesiumbromid in Äther erhält man Diäthylphenylcarbinol (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1195). Äthylmagnesiumbromid liefert bei der Einw. auf 2-Cyan-benzylbromid oder -jodid in Äther als Hauptprodukt 2.2'-Dicyan-dibenzyl, daneben in geringer Menge eine brom- bzw. jodhaltige Substanz; bei der Einw. auf 4-Cyan-benzylhalogenid in Äther bei 0° erhält man einen gelben Niederschlag, aus dem keine definierten Produkte isoliert werden konnten (FUSON, *Am. Soc.* **48**, 833, 834). 3 Mol Äthylmagnesiumbromid liefern mit 1 Mol Cyanameisensäuremethylester in kaltem Äther Diäthylpropionylcarbinol (FINGER, GAUL, *J. pr.* [2] **111**, 57). Äthylmagnesiumjodid gibt bei mehrstündigem Kochen mit α-Cyan-butter-

säure-äthylester in Toluol Äthyldipropionylmethan (MAVRODIN, *C. r.* **188**, 1504, 1505). Aus 3 Mol Äthylmagnesiumbromid und 1 Mol Isobutylrhodanid erhält man in geringer Menge Isobutylmercaptan und Äthylisobutylsulfid; reagiert analog mit Isoamylrhodanid, Heptylrhodanid und Benzylrhodanid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2370). Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit β-Äthoxy-butyronitril s. bei diesem, S. 221. Äthylmagnesiumbromid gibt bei der Einwirkung auf 1/2 Mol Benzoylcyanid in Äther Diäthylphenylcarbinol und cyanwasserstoffsaures Äthylbenzoylketimid (DE COSTER, *Bl. Acad. Belgique* **5** [11], 662; *C.* **1926** I, 3146). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Benzolsulfonsäurechlorid in Äther entstehen Äthylphenylsulfid, Äthylphenylsulfoxyd und wenig Äthylphenylsulfon (HEPWORTH, CLAPHAM, *Soc.* **119**, 1192). Äthylmagnesiumbromid reagiert mit 2 Mol p-Toluolsulfonsäure-[γ-chlor-propylester] in Äther unter Bildung von n-Amylchlorid, 3-Chlor-1-brom-propan und übelriechenden flüchtigen Schwefelverbindungen (ROSSANDER, MARVEL, *Am. Soc.* **50**, 1495). Äthylmagnesiumbromid liefert mit p-Toluolsulfochlorid in Äther Äthyl-p-tolyl-sulfid und wenig Di-p-tolyl-disulfoxyd und p-toluolsulfonsaures Magnesium; mit p-Toluolsulfonsäureäthylester erhält man nur p-toluolsulfonsaures Magnesium (WEDEKIND, SCHENK, *B.* **54**, 1607).

Beispiele für die Einwirkung weiterer organischer Verbindungen. Äthylmagnesiumbromid liefert mit N.N-Diäthyl-formamid in Äther oder besser in wasserfreiem Benzol 3-Diäthylamino-pentan (MAXIM, *Bl.* [4] **41**, 810). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf N.N-Dimethyl-butyramid verläuft analog der Einw. von Methylmagnesiumbromid auf dieses, s. S. **1032**. Über die Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit N.N-Diäthyl-propionamid und N.N-Diäthyl-butyramid s. bei diesen, S. **603**, **604**. Äthylmagnesiumjodid reagiert mit N.N-Diäthyl-propionamid sehr schwer und mit N.N-Diäthyl-butyramid überhaupt nicht (MONTAGNE, *A. ch.* [10] **13**, 52, 57). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Zimtsäuremethylanilid in siedendem Äther β-Phenyl-valeriansäure-methylanilid (MAXIM, JOANID, *Bulet. Soc. chim. România* **10**, 40; *C.* **1928** II, 754). Äthylmagnesiumbromid gibt mit β-Dimethylamino-buttersäureäthylester Diäthyl-[β-dimethylamino-propyl]-carbinol, wahrscheinlich Diäthylpropenylcarbinol und andere Produkte (BRECKPOT, *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 414; *C.* **1924** I, 669), mit β-Dimethylamino-butyronitril je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen Crotonsäurenitril, Isocrotonsäurenitril, trimeres Crotonsäurenitril und andere, nicht näher untersuchte Polymerisationsprodukte (BRUYLANTS, MATHUS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 637; *C.* **1926** I, 3145; BR., *Bl. Soc. chim. Belg.* **32**, 266; *C.* **1924** I, 1668). Äthylmagnesiumbromid gibt bei Einw. auf α-Dimethylamino-isobutyronitril in viel kaltem Äther 2.3-Bis-dimethylamino-2.3-dimethyl-butan und wenig 2-Dimethylamino-2-methyl-butan (VELGHE, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 306), bei Einw. auf α-Dimethylamino-α-methyl-butyronitril 3-Dimethylamino-3-methyl-pentan $(C_2H_5)_2C(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$, geringe Mengen einer Flüssigkeit vom Kp_{769}: 171—175°, die vielleicht 3.4-Bis-dimethylamino-3.4-dimethyl-hexan darstellt und andere nicht näher beschriebene Produkte; bei der Einw. auf α-Piperidino-α-methyl-butyronitril erhält man N-tert.-Amyl-piperidin (BRUYLANTS, *Bl. Acad. Belgique* [5] **11**, 265; *C.* **1926** I, 875). Über die Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit Diphenylcarbazid vgl. FEIGL, *M.* **45**, 130. Zur Bildung von Hydrazobenzol bei der Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit Azobenzol vgl. noch GILMAN, PICKENS, *Am. Soc.* **47**, 2409; RHEINBOLDT, KIRBERG, *J. pr.* [2] **118**, 9; daneben entstehen Äthan und Äthylen (RH., K.). Äthylmagnesiumbromid gibt mit äquimolekularen Mengen Äthylzinkjodid in Äther Zinkdiäthyl (JOB, REICH, *Bl.* [4] **33**, 1426). Äthylmagnesiumbromid liefert mit Phenylarsin in siedendem Äther Phenylarsin-bis-magnesiumbromid und Äthan, mit Diphenylarsin Diphenylarsinmagnesiumbromid (JOB, REICH, *C. r.* **177**, 57; J., R., VERGNAUD, *Bl.* [4] **35**, 1404). Reagiert analog mit Phenylphosphinen (JOB, DUSOLLIER, *C. r.* **184**, 1454). Das Bromid liefert bei der Einw. von Methyl-p-tolyl-jodarsin in trocknem Benzol in der Siedehitze Methyl-äthyl-p-tolyl-arsin (MILLS, RAPER, *Soc.* **127**, 2481). Zur Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit Äthylenoxyd vgl. noch MEISENHEIMER, *A.* **442**, 191. Äthylmagnesiumbromid liefert mit Diäthylbarbitursäure eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_2N_2$ (s. bei Diäthylbarbitursäure, Syst. Nr. 3618); reagiert analog mit anderen Alkyl- oder Arylbarbitursäuren; gibt mit 1.3-Diphenyl-5.5-dipropyl-barbitursäure eine Verbindung $C_{28}H_{40}O_2N_2$ (s. bei 1.3-Diphenyl-5.5-dipropyl-barbitursäure, Syst. Nr. 3618) (DOX, *Am. Soc.* **49**, 2276, 3190).

Analytisches.

Äthylmagnesiumhalogenide lassen sich durch die charakteristische grünblaue Färbung nachweisen, die auftritt, wenn man 0,5—1 cm³ der zu prüfenden Lösung bei Zimmertemperatur mit dem gleichen Volumen einer 1%igen Lösung von Michlers Keton in trocknem Benzol versetzt, nach 5 Min. mit 1 cm³ Wasser zersetzt und zu der nötigenfalls filtrierten Lösung einige Tropfen 0,2%iger Lösung von Jod in Eisessig hinzufügt (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **47**, 2002; *Bl.* [4] **41**, 1480); die Reaktion zeigt Äthylmagnesiumbromid und Äthylmagnesiumjodid noch in 0,031 m-Lösung an (GILMAN, HECK, *R.* **48**, 195). Läßt man Luft oder Sauerstoff auf die äther. Lösung von Äthylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man mit Äthyl-

[4-dimethylamino-phenyl]-sulfid oder mit Michlers Keton in Toluol eine blaue Färbung, mit einer sehr verd. Lösung von Diphenylamin in Toluol eine blaue oder grüne Färbung, die in Violett übergeht (WUYTS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **36**, 234; *C.* **1927** I, 2996). Zur quantitativen Bestimmung von Äthylmagnesiumhalogeniden s. S. 1031.

Individuelles Äthylmagnesiumjodid $C_2H_5IMg = CH_3\cdot CH_2\cdot MgI$ (H 663). Wärmetönung der Bildung der Ätherate in Benzol: LIFSCHITZ, KALBERER, *Ph. Ch.* **102**, 403. Über Luminescenz bei der Oxydation s. S. 1030.

[β-Brom-äthyl]-magnesiumhydroxyd $C_2H_5OBrMg = CH_2Br\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ (H 663). — Verbindung des Bromids mit Diäthyläther $CH_2Br\cdot CH_2\cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$. Die Angaben von AHRENS, STAPLER (*B.* **38**, 1297, 3260) und BISCHOFF (*B.* **38**, 2078) konnten nicht bestätigt werden; bei der Einw. von Äthylenbromid auf Magnesium nach GRIGNARD wird ein Diätherat des Magnesiumbromids erhalten (s. E II 1, 323) (MEISENHEIMER, *B.* **61**, 720).

[GAEDE]

3. Alkylmagnesiumhydroxyde C_3H_8OMg.

1. ***Propylmagnesiumhydroxyd*** $C_3H_8OMg = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ (H 663; E I 606). *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Bromids und des Jodids aus Propylbromid bzw. Propyljodid und Magnesium in Äther: GILMAN, VANDERWAL, *Bl.* [4] **45**, 346. — Untersuchungen über die Ausbeuten bei der Darstellung der Salze aus Propylhalogenid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GI., MCCRACKEN, *Am. Soc.* **45**, 2464; GI., ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585. Einfluß von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol oder Toluol, auf die Ausbeute an Propylmagnesiumbromid bei der Darstellung in äther. Lösung: GI., MCCR., *R.* **46**, 469. Über die Darstellung einer Lösung des Bromids in Dibutyläther vgl. MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN, *Am. Soc.* **50**, 2811.

Individuelles Propylmagnesiumbromid luminesciert bei Berührung mit Luft, intensiver bei Gegenwart von Sauerstoff mit grüner Farbe (LIFSCHITZ, KALBERER, *Ph. Ch.* **102**, 397). Untersuchungen über die Chemiluminescenz der Salze in Äther bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff: LI., KA.; DUFFORD, NIGHTINGALE, GADDUM, *Am. Soc.* **49**, 1860; DU., *Am. Soc.* **50**, 1823; vgl. a. EVANS, DIEPENHORST, *Am. Soc.* **48**, 716. Wärmetönung bei der Oxydation des Bromids in äther. Lösung mit Luftsauerstoff: IWANOW, *Bl.* [4] **39**, 53. Verhalten des Bromids bei der Elektrolyse in äther. Lösung zwischen Platin-Kathoden und Anoden aus Magnesium oder Zink: KONDYREW, Ж. **52**, 22; *B.* **58**, 462. Propylmagnesiumchlorid liefert beim Einleiten von Borfluorid in die äther. Lösung Bortripropyl (S. 1022) (KRAUSE, NITSCHE, *B.* **54**, 2789). Die Propylmagnesiumhalogenide geben bei der Reaktion mit Chloramin in Äther unterhalb 0° Propylamin; die Ausbeute an dieser Verbindung ist am höchsten bei Anwendung des Chlorids, am niedrigsten bei Anwendung des Jodids (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194).

Beim Behandeln des Bromids mit tert. Butylchlorid in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid erhält man neben anderen Produkten geringe Mengen 2.2-Dimethyl-pentan (EDGAR, CALINGAERT, MARKER, *Am. Soc.* **51**, 1487). Das Bromid liefert bei der Umsetzung mit 1.3-Dibrom-propen-(1) in Äther Hexan, Nonen-(4), Dodecadien-(4.8)(?) und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (Kp_{18}: 125—135°; D^{17}: 0,803; n_D^{17}: 1,4710) (KIRRMANN, *C. r.* **182**, 1631). Bei der Reaktion mit 2.3-Dibrom-propen-(1) in Äther bildet sich 2-Brom-hexen-(1) (BOURGUEL, *C. r.* **177**, 689; *A. ch.* [10] **3**, 377). Einw. von Propylmagnesiumbromid auf Nitrobenzol: GI., FOTHERGILL, *Am. Soc.* **49**, 2817. Das Bromid liefert mit Phosphorsäure-triphenylester in Äther + Toluol bei 95° Phenol und Tripropylphosphinoxyd (?) (GI., VERNON, *Am. Soc.* **48**, 1066). Bei der Einw. von Borsäure-triphenylester entstehen Phenol und wenig Bortripropyl (GI., VE., *Am. Soc.* **48**, 1064). Das Bromid gibt bei der Umsetzung mit Trimethylacetaldehyd in Äther Propyl-tert.-butyl-carbinol und wenig tert.-Butylcarbinol (CONANT, WEBB, MENDUM, *Am. Soc.* **51**, 1253). Bei der Reaktion mit Dipropylketon in Äther entstehen Tripropylcarbinol und wenig Dipropylcarbinol (STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 188; **35**, 383; *C.* **1925** II, 1268; **1927** I, 715), mit Diisopropylketon in Äther Propyldiisopropylcarbinol und Diisopropylcarbinol (STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 383; *C.* **1927** I, 715). Das Bromid gibt bei 1-stdg. Einleiten von Kohlendioxyd in die auf —20° abgekühlte ätherische Lösung in guter Ausbeute Buttersäure (IWANOW, *Bl.* [4] **37**, 293). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Sauerstoff und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° bildet sich das Magnesiumbromid-Salz des Kohlensäure-monopropylesters (IW., *C. r.* **189**, 51). Beim Zugeben von 1 Mol Isoamylrhodanid zu 3 Mol Propylmagnesiumbromid in Äther erhält man Isoamylmercaptan und Propylisoamylsulfid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2371). Das Bromid liefert bei der Reaktion mit Azobenzol bei 15—18° Hydrazobenzol, Propan und Propylen (RHEINBOLDT, KIRBERG, *J. pr.* [2] **118**, 12).

Die Salze geben beim Behandeln mit Michlerschem Keton in Äther + Benzol, Versetzen mit Wasser und Hinzufügen einer Lösung von Jod in Eisessig eine grünblaue Färbung (GI.,

SCHULZE, *Am. Soc.* **47**, 2002; *Bl.* [4] **41**, 1479); Empfindlichkeit dieser Reaktion: GI., HECK, *R.* **48**, 195. — Quantitative Bestimmung s. S. 1031.

2. ***Isopropylmagnesiumhydroxyd*** $C_3H_8OMg=(CH_3)_2CH\cdot Mg\cdot OH$ (H 664; E I 606). Untersuchungen über die Ausbeuten bei der Darstellung des Bromids aus Isopropylbromid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GILMAN, ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, **1580**, 1585. Über die Darstellung einer Lösung von Isopropylmagnesiumbromid in Dibutyläther vgl. MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN, *Am. Soc.* **50**, 2811. — Das Bromid liefert beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Äther Isopropylalkohol und Aceton (ODDO, BINAGHI, *R. A. L.* [5] **32** II, 351; *G.* **54**, 196). Beim Hinzufügen von Isopropylmagnesiumchlorid zu Thallium(III)-chlorid in Äther bei —15° bilden sich Diisopropylthalliumchlorid (S. 1027) und viel Thallium(I)-chlorid (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 1937). Das Jodid reagiert mit Thallium(III)-chlorid in Äther im Kältegemisch unter quantitativer Bildung von Thallium(I)-jodid (A. E. GODDARD, *Soc.* **119**, 673, 676). Das Bromid liefert beim Behandeln mit 2.3-Dibrom-propen-(1) in Äther 4-Brom-2-methyl-penten-(4) und 3-Brom-2.3.5-trimethyl-hexan(?) (LESPIEAU, *C. r.* **172**, 1236; *Bl.* [4] **29**, 531, 534). Bei der Einw. des Bromids auf Isobutyraldehyd in Äther bildet sich Diisopropylcarbinol (CONANT, BLATT, *Am. Soc.* **51**, 1233). Bei der Umsetzung des Chlorids mit Trimethylacetaldehyd in Äther entstehen Isopropyl-tert.-butyl-carbinol und tert.-Butylcarbinol (Co., WEBB, MENDUM, *Am. Soc.* **51**, 1253). Das Bromid liefert beim Behandeln mit Dipropylketon in Äther Dipropylisopropylcarbinol (STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **35**, 383; *C.* **1927** I, 715), mit Diisopropylketon in Äther Diisopropylcarbinol (STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 188; **35**, 380, 383; *C.* **1925** II, 1268; **1927** I, 715; Co., BL., *Am. Soc.* **51**, 1235). Diisopropylcarbinol erhält man auch bei der Reaktion des Bromids mit Isobuttersäureäthylester in Äther (STAS, *Bl. Soc. chim. Belg.* **34**, 189; *C.* **1925** II, 1268). Das Bromid liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Sauerstoff und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° das Magnesiumbromid-Salz des Kohlensäure-monoisopropylesters (IWANOW, *C. r.* **189**, 51). Beim Behandeln des Bromids mit Chlorcyan in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser und verd. Salzsäure erhält man Isopropylchlorid und wenig Isobutyronitril (GRIGNARD, ONO, *Bl.* [4] **39**, 1591). — Quantitative Bestimmung s. S. **1031**.

4. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_4H_{10}OMg$.

1. ***Butylmagnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Mg\cdot OH$ (H 664). *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Bromids und des Jodids aus Butylbromid bzw. Butyljodid und Magnesium in Äther: GILMAN, ZOELLNER, *Am. Soc.* **50**, 2521; GI., VANDERWAL, *Bl.* [4] **45**, 346. Die Bildung des Bromids erfolgt unter 2—3 Atm. Druck schneller als unter gewöhnlichem Druck (GI., VAN., BROWN, *Bl.* [4] **45**, 350). Positiv- und negativ-katalytische Einflüsse auf die Geschwindigkeit der Bildung des Bromids: GI., VAN., *R.* **48**, 160. Untersuchungen über die Ausbeuten bei der Darstellung der Salze aus Butylhalogenid und Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GI., MCCRACKEN, *Am. Soc.* **45**, 2464; *R.* **46**, 467; GI., ZOE., DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585; GI., VAN., *Bl.* [4] **45**, 642; GI., E. JOHN, N. JOHN, *R.* **48**, 595; BORGSTROM, WAGNER, GRIFFIN, *Am. Soc.* **51**, 1861. Darstellung einer Lösung von Butylmagnesiumbromid in Dibutyläther: MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN, *Am. Soc.* **50**, 2811. Einfluß von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol oder Petroläther, auf die Ausbeute an Butylmagnesiumbromid bei der Darstellung aus Butylbromid und Magnesium in Äther oder Dibutyläther bei Gegenwart von etwas Jod: GI., McCR., *R.* **46**, 466, 469. Über die Bildung gasförmiger Nebenprodukte (Butan, α-Butylen) bei der Darstellung des Bromids aus Butylbromid und Magnesium in Äther vgl. GI., FOTHERGILL, *Am. Soc.* **50**, 3338.

Die äther. Lösung des Bromids ist bei Luftabschluß mehrere Monate haltbar (GILMAN, MEYERS, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 61; *C.* **1923** I, 816). Geschwindigkeit der Zersetzung des Bromids in siedendem Äther, Äther + Benzol und Äther + Toluol: GI., E. JOHN, *Bl.* [4] **45**, 1094. Chemiluminescenz des Bromids in Äther bei Gegenwart von Sauerstoff: DUFFORD, *Am. Soc.* **50**, 1823; vgl. EVANS, DIEFENHORST, *Am. Soc.* **48**, 716; DU., NIGHTINGALE, GADDUM, *Am. Soc.* **49**, 1860. Die Butylmagnesiumhalogenide liefern beim Behandeln mit Chloramin in Äther unterhalb 0° Butylamin (COLEMAN, HAUSER, *Am. Soc.* **50**, 1194). Das Bromid liefert bei der Einw. von Silberbromid in siedendem Äther Octan (GARDNER, BORGSTROM, *Am. Soc.* **51**, 3377). Beim Umsetzen des Chlorids mit Blei(II)-chlorid in Äther, Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser und Bromieren der äther. Lösung bei —75° bis —85° bildet sich Tributylbleibromid, das beim Behandeln mit Butylmagnesiumchlorid in Äther und Zersetzen mit Wasser Bleitetrabutyl (S. 1018) liefert (DANZER, *M.* **46**, 242). Behandelt man Butylmagnesiumchlorid mit Blei(II)-chlorid in Äther und fügt zu der gelbgrünen Lösung überschüssiges Brom unterhalb —75° hinzu, so erhält man Dibutylbleidibromid

(S. 1021) (DA.). Einw. von Butylmagnesiumbromid auf Nitrobenzol: GILMAN, FOTHERGILL, Am. Soc. 49, 2817. Das Bromid liefert bei der Reaktion mit Dibutylsulfit in Äther Dibutylsulfoxyd (E II 1, 400) (BERT, C. r. 178, 1827).

Gibt bei der Umsetzung mit Diäthylketon in Äther Diäthylbutylcarbinol und andere Produkte, mit Diisopropylketon in Äther Diisopropylbutylcarbinol und wenig Diisopropylcarbinol (CONANT, BLATT, Am. Soc. 51, 1234, 1235). Bei der Reaktion des Jodids mit Benzophenon bei Gegenwart von Magnesium in Äther + Benzol entstehen Butyldiphenylcarbinol, Benzpinakon, Benzhydrol und Dibenzhydryläther (GILMAN, FOTHERGILL, Am. Soc. 51, 3155). Das Bromid liefert beim Behandeln mit Dibenzoylperoxyd in Äther + Benzol bei 0° bis —5° Dibutylphenylcarbinol (GI., ADAMS, Am. Soc. 47, 2818). Bei der Umsetzung von n-Valeronitril mit Butylmagnesiumbromid in Methylal erhält man Tributylcarbinol und Dibutylketon (BOURGOM, Bl. Soc. chim. Belg. 33, 113; C. 1924 II, 1333). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Lösung von Butylmagnesiumbromid entstehen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen n-Valeriansäure, Dibutylketon und Tributylcarbinol (IWANOW, Bl. [4] 37, 290). Das Chlorid oder Bromid liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Sauerstoff und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° das entsprechende Magnesiumhalogenid-Salz des Kohlensäure-monobutylesters (Iw., C. r. 189, 52). Butylmagnesiumchlorid reagiert mit 1 Mol p-Toluolsulfonsäure-[γ-chlor-propylester] in siedendem Äther unter Bildung von 1.3-Dichlor-propan und flüchtigen Schwefelverbindungen (ROSSANDER, MARVEL, Am. Soc. 50, 1494). Beim Behandeln des Bromids mit p-Toluolsulfonsäure-phenylester in Äther + Toluol und längerem Kochen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches bilden sich Butyl-p-tolyl-sulfid, geringe Mengen Phenol und eine schwefelhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 109° (GILMAN, BEABER, MEYERS, Am. Soc. 47, 2050). Das Bromid liefert mit p-Toluolsulfochlorid in Äther im Kältegemisch Butylchlorid, p-Toluolsulfinsäure und eine schwefelhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 68° (GI., FOTHERGILL, Am. Soc. 51, 3506). Bei der Reaktion mit Azobenzol in siedendem Äther entstehen Hydrazobenzol, Octan und Anilin (GI., PICKENS, Am. Soc. 47, 2408).

Die Salze geben beim Behandeln mit Michlerschem Keton in Äther + Benzol, Versetzen mit Wasser und Hinzufügen einer Lösung von Jod in Eisessig eine grünblaue Färbung (GILMAN, SCHULZE, Am. Soc. 47, 2002; Bl. [4] 41, 1479); Empfindlichkeit dieser Reaktion: GI., HECK, R. 48, 195. Butylmagnesiumbromid gibt in äther. Lösung nach der Einw. von Luft oder Sauerstoff mit einer sehr verdünnten Lösung von Diphenylamin in Toluol eine blaue oder grüne Färbung, die in Violett übergeht (WUYTS, Bl. Soc. chim. Belg. 36, 234; C. 1927 I, 2995). — Quantitative Bestimmung s. S. 1031.

2. ***sek.-Butyl-magnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot Mg \cdot OH$ (H 665). *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Bromids aus sek. Butylbromid und Magnesium in Äther: GILMAN, VANDERWAL, Bl. [4] 45, 346. Ausbeuten bei der Darstellung des Bromids aus sek.-Butylbromid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GI., MCCRACKEN, Am. Soc. 45, 2464; GI., ZOELLNER, DICKEY, Am. Soc. 51, 1580, 1585. Über die Darstellung einer Lösung von sek.-Butylmagnesiumbromid in Dibutyläther vgl. MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN, Am. Soc. 50, 2811. — Das Bromid liefert beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Äther sek.-Butylalkohol (ODDO, BINAGHI, R. A. L. [5] 32 II, 351; G. 54, 197). Bei der Umsetzung des Bromids mit Formaldehyd entstehen sek.-Butylcarbinol, Formaldehyd-di-dl-amyl-acetal und 3.4-Dimethylhexan (DEWAL, WEEKERING, Bl. Soc. chim. Belg. 33, 499; C. 1925 I, 359; vgl. a. WOOD, SCARF, J. Soc. chem. Ind. 42, 15 T; C. 1923 I, 1072). Beim Behandeln des Bromids mit Crotonaldehyd in Äther bilden sich je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 3-Methylhepten-(5)-ol-(4), Crotonalkohol, Dicrotyläther(?) und Butylen (HESS, WUSTROW, A. 437, 261). — Die Salze geben beim Behandeln mit Michlerschem Keton in Äther + Benzol, Versetzen mit Wasser und Hinzufügen einer Lösung von Jod in Eisessig eine grünblaue Färbung (GI., SCHULZE, Am. Soc. 47, 2002; Bl. [4] 41, 1479); Empfindlichkeit dieser Reaktion: GI., HECK, R. 48, 195. Quantitative Bestimmung s. S. 1031.

3. ***Isobutylmagnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ (H 665; E I 606). *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Bromids aus Isobutylbromid und Magnesium in Äther: GILMAN, VANDERWAL, Bl. [4] 45, 346. — Ausbeuten an Isobutylmagnesiumbromid bei der Darstellung aus Isobutylbromid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GI., MCCRACKEN, Am. Soc. 45, 2464; GI., ZOELLNER, DICKEY, Am. Soc. 51, 1580, 1585. Über die Darstellung einer Lösung von Isobutylmagnesiumbromid in Dibutyläther vgl. MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN, Am. Soc. 50, 2811.

Das Bromid bleibt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in äther. Lösung unverändert (GILMAN, HECK, Bl. [4] 45, 1097). Beim Hinzufügen von Isobutylmagnesiumchlorid zu Thallium(III)-chlorid in Äther bei —15° bilden sich Diisobutylthalliumchlorid (S. 1027) und wenig Thallium(I)-chlorid (KRAUSE, v. GROSSE, B. 58, 1936). Das Jodid reagiert mit Thallium(III)-chlorid in Äther unter quantitativer Bildung von Thallium(I)-jodid (A. E. GODDARD,

Soc. **121**, 39). Bei der Reaktion der Isobutylmagnesiumhalogenide mit Crotonaldehyd bilden sich je nach den Bedingungen wechselnde Mengen 2-Methyl-hepten-(5)-ol-(4), Crotonalkohol und Isobutylen (HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 264). Reaktion des Bromids mit Benzaldehyd: HESS, RHEINBOLDT, *B.* **54**, 2055; RHEI., ROLEFF, *J. pr.* [2] **109**, 182; MEISENHEIMER, *A.* **442**, 200; **446**, 84; mit Zimtaldehyd: HESS, WUSTROW, *A.* **437**, 267; MEISENHEIMER, *A.* **442**, 208; mit Methyl-tert.-butyl-keton, Isobutylphenylketon und Benzophenon: RHEI., RO., *J. pr.* [2] **109**, 188, 189. Das Bromid liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Sauerstoff und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° das Magnesiumbromid-Salz des Kohlensäure-monoisobutylesters (IWANOW, *C. r.* **189**, 51). Beim Zugeben von 1 Mol Benzylrhodanid zu 3 Mol Isobutylmagnesiumbromid in Äther erhält man Benzylmercaptan und Isobutylbenzylsulfid (ADAMS, BRAMLET, TENDICK, *Am. Soc.* **42**, 2372). Das Bromid liefert bei der Umsetzung mit Azobenzol bei 17° Hydrazobenzol, Isobutylen, Isobutan und Diisobutyl (RHEINBOLDT, KIRBERG, *J. pr.* [2] **118**, 3, 13). — Die Salze geben beim Behandeln mit Michlerschem Keton in Äther + Benzol, Versetzen mit Wasser und Hinzufügen einer Lösung von Jod in Eisessig eine grünblaue Färbung (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **47**, 2002; *Bl.* [4] **41**, 1479); Empfindlichkeit dieser Reaktion: GI., HECK, *R.* **48**, 195. — Quantitative Bestimmung s. S. 1031.

4. ***tert.-Butyl-magnesiumhydroxyd*** $C_4H_{10}OMg = (CH_3)_3C \cdot Mg \cdot OH$ (H 665; E I 607). Untersuchungen über die Ausbeuten bei der Darstellung der Salze aus tert. Butylhalogenid und Magnesium in Äther: GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **45**, 2464; GI., ZOELLNER, *Am. Soc.* **50**, 426; *R.* **47**, 1058, 1061; GI., ZOE., DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585. — Das Chlorid bleibt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in äther. Lösung unverändert (GI., HECK, *Bl.* [4] **45**, 1097). Beim Behandeln des Bromids mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Äther bildet sich tert. Butylalkohol (ODDO, BINAGHI, *R. A. L.* [5] **32** II, 351; *G.* **54**, 197). Beim Einleiten von Formaldehyd-Dampf in eine äther. Lösung des Chlorids bilden sich tert.-Butylcarbinol und Formaldehyd-bis-[β.β.β-trimethyl-äthylacetal] (E II **1**, 641) (CONANT, WEBB, MENDUM, *Am. Soc.* **51**, 1249). Das Chlorid liefert bei der Umsetzung mit Isobutyraldehyd in Äther Isopropyl-tert.-butyl-carbinol, Isobutylalkohol und geringe Mengen anderer Produkte (CO., BLATT, *Am. Soc.* **51**, 1233), mit Trimethylacetaldehyd in Äther tert.-Butylcarbinol (CO., WEBB, ME., *Am. Soc.* **51**, 1253), mit Diisopropylketon in Äther hauptsächlich Diisopropylcarbinol (CO., BLATT, *Am. Soc.* **51**, 1235). Bei der Reaktion mit Benzoin in Äther + Benzol bildet sich Hydrobenzoin, mit Diphenylglykolaldehyd in Äther + Benzol α.α-Diphenyl-äthylenglykol (DANILOW, *B.* **60**, 2393, 2398; Ж. **59**, 1111, 1118). Bei der Umsetzung mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Michlerschem Keton) in siedendem Äther entstehen geringe Mengen tert.-Butyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (MADELUNG, VÖLKER, *J. pr.* [2] **115**, 40). — Die Salze geben eine blaugrüne Farbreaktion, wenn man eine äther. Lösung mit einer 1%igen Lösung von Michlerschem Keton in Benzol versetzt, das Reaktionsprodukt nach einigen Minuten mit Wasser hydrolysiert und einige Tropfen einer Lösung von Jod in Eisessig hinzufügt (GI., SCHULZE, *Bl.* [4] **41**, 1480; GI., HECK, *R.* **48**, 197). Quantitative Bestimmung s. S. 1031.

5. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_5H_{12}OMg$.

1. ***Pentylmagnesiumhydroxyd, n-Amylmagnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot Mg \cdot OH$ (H 666). Ausbeuten bei der Darstellung des Bromids und des Jodids aus n-Amylbromid bzw. n-Amyljodid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **45**, 2464; GI., ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585.

2. ***Pentyl-(2)-magnesiumhydroxyd, [α-Methyl-butyl]-magnesiumhydroxyd, sek.-Amyl-magnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot Mg \cdot OH$ (H 666). Darstellung einer Lösung des Bromids aus 2-Brom-pentan und durch Jod aktiviertem Magnesium in Dibutyläther: NOLLER, *Org. Synth.* **11** [1931], 84. Ausbeuten an sek.-Amylmagnesiumbromid bei der Darstellung aus 2-Brom-pentan und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GILMAN, ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585. — Das Bromid liefert beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Äther dl-sek.-n-Amylalkohol (ODDO, BINAGHI, *R. A. L.* [5] **32** II, 351; *G.* **54**, 197).

3. ***[α.α-Dimethyl-propyl]-magnesiumhydroxyd, tert.-Amyl-magnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot Mg \cdot OH$ (H 666; E I 607). Ausbeuten bei der Darstellung des Chlorids und des Bromids aus tert. Amylchlorid bzw. tert. Amylbromid und Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GILMAN, ZOELLNER, *R.* **47**, 1059; GI., ZOE., DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585. — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Kohlendioxyd in Äther außer Dimethyl-äthyl-essigsäure tert. Amylalkohol und eine campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 164—167,5° [$n_D^{??}$: 1,4335; Mol.-Gew. in Aceton: 183]

(CORSON, THOMAS, WAUGH, *Am. Soc.* **51**, 1950; vgl. BOUVEAULT, *C. r.* **138**, 1108; GI., ZOE., *R.* **47**, 1061). — Das Chlorid gibt eine blaugrüne Farbreaktion, wenn man eine äther. Lösung mit einer 1%igen Lösung von Michlerschem Keton in Benzol versetzt, das Reaktionsprodukt nach einigen Minuten mit Wasser hydrolysiert und einige Tropfen einer Lösung von Jod in Eisessig hinzufügt (GI., SCHULZE, *Bl.* [4] **41**, 1481).

4. ***Isoamylmagnesiumhydroxyd*** $C_5H_{12}OMg = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$ (H 666; E I 607). Ausbeuten an Isoamylmagnesiumbromid bei der Darstellung aus Isoamylbromid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GILMAN, ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585. — Die äther. Lösung des Bromids ist bei Luftabschluß mehrere Monate haltbar (GI., MEYERS, *Ind. Eng. Chem.* **15**, 61; *C.* **1923** I, 816). Individuelles Isoamylmagnesiumjodid luminesciert bei Berührung mit Luft, intensiver bei Gegenwart von Sauerstoff mit grüner Farbe (LIFSCHITZ, KALBERER, *Ph. Ch.* **102**, 397). Untersuchungen über die Chemiluminescenz der Salze in äther. Lösung bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff: LI., KA.; DUFFORD, NIGHTINGALE, GADDUM, *Am. Soc.* **49**, 1860; vgl. EVANS, DIEPENHORST, *Am. Soc.* **48**, 716; vgl. a. DU., *Am. Soc.* **50**, 1823. Das Chlorid liefert beim Hinzufügen zu einer äther. Lösung von Thallium(III)-chlorid in Äther bei —15° Diisoamylthalliumchlorid (S. 1028) und wenig Thallium(I)-chlorid (KRAUSE, v. GROSSE, *B.* **58**, 1937). Das Jodid reagiert mit Thallium(III)-chlorid in Äther unter quantitativer Bildung von Thallium(I)-jodid (A. E. GODDARD, *Soc.* **121**, 39). Das Bromid liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Sauerstoff und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß bei 0° das Magnesiumbromid-Salz des Kohlensäure-monoisoamylesters (IWANOW, *C. r.* **189**, 51). Beim Behandeln des Bromids mit p-Toluolsulfonsäure-phenylester in Äther + Toluol und 30-stdg. Kochen des vom Äther befreiten Reaktionsgemisches bilden sich Isoamyl-p-tolylsulfid, Isoamyl-p-tolyl-sulfon, eine schwefelhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 128° bis 128,5°, Phenol und Diisoamyl (GILMAN, BEABER, MEYERS, *Am. Soc.* **47**, 2050).

6. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_6H_{14}OMg$.

1. ***n-Hexylmagnesiumhydroxyd*** $C_6H_{14}OMg = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot Mg \cdot OH$ (H 667). *B.* Geschwindigkeit der Bildung des Jodids aus n-Hexyljodid und Magnesium in Äther: GILMAN, VANDERWAL, *Bl.* [4] **45**, 346. — Ausbeuten bei der Darstellung der Salze aus n-Hexylhalogenid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GI., MCCRACKEN, *Am. Soc.* **45**, 2464; GI., ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585. — Das Bromid liefert bei der Umsetzung mit 2 Mol p-Toluolsulfonsäure-[γ-chlor-propylester] in siedendem Äther n-Nonylchlorid und 3-Chlor-1-brom-propan (ROSSANDER, MARVEL, *Am. Soc.* **50**, 1495).

2. ***[3-Methyl-pentyl-(3)]-magnesiumhydroxyd, [α-Methyl-α-äthyl-propyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_6H_{14}OMg = (C_2H_5)_2C(CH_3) \cdot Mg \cdot OH$. Das Chlorid gibt eine blaugrüne Farbreaktion, wenn man eine äther. Lösung mit einer 1%igen Lösung von Michlerschem Keton in Benzol versetzt, das Reaktionsprodukt nach einigen Minuten mit Wasser hydrolysiert und einige Tropfen einer Lösung von Jod in Eisessig hinzufügt (GILMAN, SCHULZE, *Bl.* [4] **41**, 1480).

7. n-Heptylmagnesiumhydroxyd $C_7H_{16}OMg = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot Mg \cdot OH$ (H 667).

B. Geschwindigkeit der Bildung des Bromids aus n-Heptylbromid und Magnesium in Äther: GILMAN, VANDERWAL, *Bl.* [4] **45**, 346. — Ausbeuten bei der Darstellung der Salze aus n-Heptylhalogenid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GI., MCCRACKEN, *Am. Soc.* **45**, 2464; GI., ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585. Über die Darstellung einer Lösung von n-Heptylmagnesiumbromid in Dibutyläther vgl. MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN, *Am. Soc.* **50**, 2811. — Das Bromid liefert bei der Reaktion mit 2.3-Dibrom-propen-(1) in Äther 2-Brom-decen-(1) (JOHNSON, MCEWEN, *Am. Soc.* **48**, 473). Bei der Umsetzung des Bromids mit p-Toluolsulfonsäure-[γ-chlor-propylester] in siedendem Äther entstehen n-Decylchlorid und 3-Chlor-1-brom-propan (ROSSANDER, MARVEL, *Am. Soc.* **50**, 1494, 1495); mit p-Toluolsulfonsäurebutylester in siedendem Äther erhält man Undecan und Heptan (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 522).

8. n-Octylmagnesiumhydroxyd $C_8H_{18}OMg = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot Mg \cdot OH$.

B. Geschwindigkeit der Bildung des Bromids aus n-Octylbromid und Magnesium in Äther: GILMAN, VANDERWAL, *Bl.* [4] **45**, 346. — Ausbeuten bei der Darstellung der Salze aus n-Octylhalogenid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: GI., MCCRACKEN, *Am. Soc.* **45**, 2464; GI., ZOELLNER, DICKEY, *Am. Soc.* **51**, 1580, 1585.

9. n-Dodecylmagnesiumhydroxyd, Laurylmagnesiumhydroxyd $C_{12}H_{26}OMg$ $= CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot Mg\cdot OH$. Ausbeute an Laurylmagnesiumbromid bei der Darstellung aus n-Dodecylbromid und durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther: GILMAN, MCCRACKEN, *Am. Soc.* **45**, 2464. — Chemiluminescenz des Bromids in Gegenwart von Luftsauerstoff: EVANS, DIEPENHORST, *Am. Soc.* **48**, 716; vgl. DUFFORD, NIGHTINGALE, GADDUM, *Am. Soc.* **49**, 1860; vgl. a. DU., *Am. Soc.* **50**, 1823. Luminescenz des Bromids bei der Elektrolyse: DU., NI., GA., *Am. Soc.* **49**, 1859. Das Bromid liefert beim Behandeln mit p-Toluolsulfonsäureäthylester in siedendem Äther Tetradecan und Dodecan (GILMAN, BEABER, *Am. Soc.* **47**, 522). Mit 2 Mol p-Toluolsulfonsäure-[γ-chlor-propylester] in siedendem Äther entstehen n-Pentadecylchlorid und 3-Chlor-1-brom-propan (ROSSANDER, MARVEL, *Am. Soc.* **50**, 1495).

10. n-Hexadecylmagnesiumhydroxyd, Cetylmagnesiumhydroxyd $C_{16}H_{34}OMg = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot Mg\cdot OH$. Einfluß von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol oder Toluol, auf die Ausbeute an Cetylmagnesiumbromid bei der Darstellung aus Cetylbromid und Magnesium in Äther bei Gegenwart von etwas Jod: GILMAN, MCCRACKEN, *R.* **46**, 469

2. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_nH_{2n-1}\cdot Mg\cdot OH$.

1. Vinylmagnesiumhydroxyd $C_2H_4OMg = C_2H_3\cdot Mg\cdot OH$.

[β-Chlor-vinyl]-magnesiumhydroxyd $C_2H_3OClMg = CHCl{:}CH\cdot Mg\cdot OH$. Die Lösung des Chlorids in Diisoamyläther zeigt bei der Oxydation mit Sauerstoff schwache Chemiluminescenz (DUFFORD, CALVERT, NIGHTINGALE, *Am. Soc.* **45**, 2071).

[β-Brom-vinyl]-magnesiumhydroxyd $C_2H_3OBrMg = CHBr{:}CH\cdot Mg\cdot OH$. Chemiluminescenz bei der Oxydation des Bromids mit Sauerstoff in Diisoamyläther: DUFFORD, CALVERT, NIGHTINGALE, *Am. Soc.* **45**, 2071.

2. Allylmagnesiumhydroxyd $C_3H_6OMg = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ (H 668). Zur Darstellung des Bromids fügt man 3 Atome pulverisiertes Magnesium zu einer Lösung von 0,5 Mol Allylbromid in 7,5 Mol Äther (GILMAN, MCGLUMPHY, *Bl.* [4] **43**, 1323). — Die äther. Lösung des Bromids ist beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß beständig (GI., MCGL., *Bl.* [4] **43**, 1328). Das Bromid reagiert nicht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen (GI., MCGL., *R.* **47**, 421).

3. [β.β-Dimethyl-vinyl]-magnesiumhydroxyd, Isocrotylmagnesiumhydroxyd $C_4H_8OMg = (CH_3)_2C{:}CH\cdot Mg\cdot OH$. — Bromid. *B.* Bei der Einw. von mit Jod aktiviertem Magnesium auf Isocrotylbromid in Äther (KRESTINSKI, *B.* **55**, 2750; Ж. **52**, 66). Liefert beim Behandeln mit Wasser Isobutylen und sauerstoffhaltige Produkte. Gibt bei der Einw. von Acetaldehyd und Zersetzung mit Wasser Methylisocrotylcarbinol und andere Produkte.

4. [2-Methyl-buten-(2)-yl-(3)]-magnesiumhydroxyd, Trimethylvinylmagnesiumhydroxyd $C_5H_{10}OMg = (CH_3)_2C{:}C(CH_3)\cdot Mg\cdot OH$. — Bromid. *B.* Bei der Einw. von mit Jod aktiviertem Magnesium auf 3-Brom-2-methyl-buten-(2) (KRESTINSKI, *B.* **55**, 2770; Ж. **52**, 86). Liefert beim Behandeln mit Wasser Trimethyläthylen und sauerstoffhaltige Produkte. Gibt bei der Einw. von Acetaldehyd und Zersetzung mit Wasser α.β.γ.γ-Tetramethyl-allylalkohol (E II **1**, 489).

3. Alkylmagnesiumhydroxyde $C_nH_{2n-3}\cdot Mg\cdot OH$.

Äthinylmagnesiumhydroxyd $C_2H_2OMg = HC{:}C\cdot Mg\cdot OH$. — Acetylenmagnesiumbromid $HC{:}C\cdot MgBr$ s. E II **1**, 218.

B. Bis-hydroxymagnesium-Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n}(MgOH)_2$.

1. **Methylen-bis-magnesiumhydroxyd** $CH_4O_2Mg_2 = CH_2(Mg \cdot OH)_2$ s. E II 1, 652.

2. **Pentamethylen-bis-magnesiumhydroxyd** $C_5H_{12}O_2Mg_2 = HO \cdot Mg \cdot [CH_2]_5 \cdot Mg \cdot OH$ (H 668; E I 608). Umsetzungen des Bromids s. im Artikel 1.5-Dibrom-pentan, E II 1, 97.

3. **Heptamethylen-bis-magnesiumhydroxyd** $C_7H_{16}O_2Mg_2 = HO \cdot Mg \cdot [CH_2]_7 \cdot Mg \cdot OH$ (E I 608). Reaktion des Dibromids mit 2.3-Dibrom-propen-(1): LESPIEAU, *C. r.* **184**, 460; *Bl.* [4] **43**, 1191.

4. **Dekamethylen-bis-magnesiumhydroxyd** $C_{10}H_{22}O_2Mg_2 = HO \cdot Mg \cdot [CH_2]_{10} \cdot Mg \cdot OH$ (E I 608). Zur Bildung des Dibromids aus 1.10-Dibrom-decan und Magnesium in Äther + Benzol vgl. CHUIT, *Helv.* **9**, 268. — Das Dibromid liefert beim Behandeln mit Chlordimethyläther in Benzol anfangs unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad α.ω-Dimethoxy-dodecan (E II 1, 562).

2. Verbindungen $C_nH_{2n-4}(Mg \cdot OH)_2$.

Acetylen-bis-magnesiumhydroxyd $C_2H_2O_2Mg_2 = HO \cdot Mg \cdot C{:}C \cdot Mg \cdot OH$. — Dibromid $BrMg \cdot C{:}C \cdot MgBr$ und Dijodid $IMg \cdot C{:}C \cdot MgI$ s. E II 1, 218.

C. Hydroxymagnesium-Derivate der Oxo-Verbindungen.

[γ.γ-Diäthoxy-α-propinyl]-magnesiumhydroxyd $C_7H_{12}O_3Mg = (C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot C{:}C \cdot Mg \cdot OH$. — Bromid $C_7H_{11}O_2BrMg$ s. E II 1, 808.

XXIX. C-Calcium-Verbindungen.

1. **Äthylcalciumhydroxyd** $C_2H_6OCa = CH_3 \cdot CH_2 \cdot Ca \cdot OH$ (H 670). Die von BECKMANN (*B.* **38** [1905], 905) als Verbindung von Äthylcalciumjodid mit Diäthyläther $C_2H_5 \cdot CaI + (C_2H_5)_2O$ beschriebene Substanz ist nach GILMAN, SCHULZE (*Am. Soc.* **48**, 2463, 2465) wahrscheinlich die Additionsverbindung von Äther mit Calciumjodid $2(C_2H_5)_2O + CaI_2$ gewesen; das mit Wasser sich entwickelnde Gas war nicht Äthan, sondern Ätherdampf. Äthylcalciumjodid entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Calcium auf Äthyljodid in Äther, bleibt jedoch im Äther gelöst (G., SCH.). Zeigt keine Chemiluminescenz bei der Oxydation mit Sauerstoff (DUFFORD, NIGHTINGALE, CALVERT, *Am. Soc.* **47**, 96).

2. **Butylcalciumhydroxyd** $C_4H_{10}OCa = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot Ca \cdot OH$. — Jodid. *B.* In geringer Menge aus Butyljodid und Calcium in Äther (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **48**, 2466). Löslich in Äther. Gibt beim Behandeln mit verd. Salzsäure Octan, Butylalkohol und Butyljodid. Reagiert mit α-Naphthylisocyanat unter Bildung von n-Valeriansäure-α-naphthylamid.

3. **n-Octylcalciumhydroxyd** $C_8H_{18}OCa = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot Ca \cdot OH$. — Jodid. *B.* In geringer Menge aus n-Octyljodid und Calcium in Äther im Rohr (GILMAN, SCHULZE, *Am. Soc.* **48**, 2466). Löslich in Äther. Gibt beim Behandeln mit verd. Salzsäure Hexadecan.

XXX. C-Barium-Verbindungen.

Äthylbariumhydroxyd $C_2H_6OBa = CH_3 \cdot CH_2 \cdot Ba \cdot OH$. — Jodid. *B.* In geringer Menge beim Schütteln von Äthyljodid mit reinem Barium in Äther bei Gegenwart einer Spur Jod im Rohr (GILMAN, SCHULZE, *Bl.* [4] **41**, 1336). Gibt beim Behandeln mit Michlerschem Keton in Äther + Benzol, Versetzen mit Wasser und Zufügen einer Lösung von Jod in Eisessig eine grünblaue Färbung. [MATERNE]

XXXI. C-Zink-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus R·ZnH ableitbar sind.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part I: A. E. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 16. — J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 136. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 114. — V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN, Traité de chimie organique, Bd. V [Paris 1937], S. 504.

Zinkdimethyl $C_2H_6Zn = (CH_3)_2Zn$ (H 671; E I 609). *B.* Durch thermische Zersetzung von Bleitetramethyl in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre im Quarzrohr unter vermindertem Druck und Einw. des entstandenen Methyls auf metallisches Zink (PANETH, HOFEDITZ, *B.* **62**, 1342). Durch Einw. eines Zink-Kupfer-Paares auf Methyljodid in Gegenwart von Methylacetat in einer Kohlendioxydatmosphäre zuerst bei Zimmertemperatur, zum Schluß bei 60° (RENSHAW, GREENLAW, *Am. Soc.* **42**, 1474). — Kp_{123}: 0° (STOCK, ZEIDLER, *B.* **54**, 533). — Verhalten bei der thermischen Zersetzung im Quarzrohr im Wasserstoff- oder Stickstoff-Strom: P., H. Zinkdimethyl löst Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniumjodid (HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* **158**, 169). Bei der Umsetzung mit Bortrichlorid entsteht Bortrimethyl (ST., Z.). Zinkdimethyl liefert mit Kautschukhydrobromid in Toluol unter Eiskühlung Methylhydrokautschuk (H **30**, 61) (STAUDINGER, WIDMER, *Helv.* **7**, 847).

Zinkdiäthyl $C_4H_{10}Zn = (C_2H_5)_2Zn$ (H 672; E I 609). *B.* Beim Erhitzen von Äthyljodid mit Zinkstaub und granuliertem Zink auf 80—96° in einer Kohlendioxydatmosphäre (MEYER, *Chem. N.* **131**, 1; *C.* **1925** II, 1421). Aus äquimolekularen Mengen Äthylmagnesiumbromid und Äthylzinkjodid in Äther (JOB, REICH, *Bl.* [4] **33**, 1426). Durch Kochen von Äthyljodid und Äthylbromid mit verkupfertem Zink oder einer Zink-Kupfer-Legierung (5—8% Kupfer) (NOLLER, *Am. Soc.* **51**, 597; *Org. Synth.* **12** [1932], 86; vgl. RENSHAW, GREENLAW, *Am. Soc.* **42**, 1473). Zur Darstellung nach LACHMAN (*Am.* **24** [1900], 32) vgl. DENNIS, HANCE, *Am. Soc.* **47**, 371; D., *Z. anorg. Ch.* **174**, 134. — Kp: 115—120° (NOLLER, *Org. Synth.*); $Kp_{9,6}$: 16° (KRAUSE, FROMM, *B.* **59**, 932); Kp_4: 0° (STOCK, ZEIDLER, *B.* **54**, 536). D_4^0: 1,245 (KR., FR.). n_α^8: 1,4936 (GLADSTONE, *Soc.* **59** [1891], 293). Zinkdiäthyl besitzt in reinem Zustande keine merkliche Leitfähigkeit (RODEBUSH, PETERSON, *Am. Soc.* **51**, 638). Auch eine Lösung von Zinkjodid in Zinkdiäthyl leitet den elektrischen Strom nicht (HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* **158**, 155). Elektrische Leitfähigkeit von Zinkdiäthyl in Äther: RO., PE. Elektrische Leitfähigkeit von Zinkdiäthyl in Gegenwart von Alkalialkylen: HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 162, 196; in Gegenwart von Tetraäthyl- und Tetrapropyl-ammoniumjodid: HEIN, SE., *Z. anorg. Ch.* **158**, 165. Anodische Auflösung von Metallen bei der Elektrolyse von Natriumäthyl in Zinkdiäthyl: HEIN, SE., *Z. anorg. Ch.* **158**, 171. — Verhalten von Zinkdiäthyl bei der Elektrolyse in Äther an Platin-Elektroden: RO., PE. Bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Rubidium in einer Stickstoffatmosphäre entsteht die Verbindung $(C_2H_5)_2Zn + C_2H_5Rb$ (S. 1060) (v. GROSSE, *B.* **59**, 2654). Mit Caesium in einer Stickstoffatmosphäre erhält man eine Lösung von Caesiumäthyl in Zinkdiäthyl (v. GR.). Liefert beim Erwärmen mit tert. Butylchlorid in Xylol 2.2-Dimethyl-butan, mit tert. Amylchlorid Dimethyldiäthylmethan (NOLLER, *Am. Soc.* **51**, 598). Zinkdiäthyl gibt mit trocknem Acetylen in Ligroin Acetylenzink (E II **1**, 220) (DURAND, *C. r.* **176**, 992; *Bl.* [4] **35**, 166). Beim Kochen mit 2 Mol 1.5-Diphenyl-carbohydrazid in Benzol unter Wasserstoff erhält man Zink-bis-diphenylcarbazid (FEIGL, *M.* **45**, 128). Reagiert mit Bortrichlorid unter Bildung von

Bortriäthyl (STOCK, ZEIDLER). Liefert mit Kautschukhydrochlorid (oder -hydrobromid) in Toluol unter Eiskühlung Äthylhydrokautschuk (H 30, 61) (STAUDINGER, WIDMER, *Helv.* 7, 846). Über die Anwendung von Zinkdiäthyl in Pyridin zum Nachweis aktiver Wasserstoff-Atome in organischen Verbindungen vgl. HAUROWITZ, *Mikroch.* 7, 88; *C.* 1929 I, 2452. Über die Wirkung von Zinkdiäthyl als Antiklopfmittel vgl. SIMS, MARDLES, *Trans. Faraday Soc.* 22, 370; *Eng.* 121, 776. — Verbindung mit Tetrapropylammoniumjodid $C_4H_{10}Zn + (C_3H_7)_4N \cdot I$. Krystallmehl. Wird durch Waschen mit Äther gespalten (HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* 158, 168).

Zink-äthyl-propyl $C_5H_{12}Zn = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot Zn \cdot C_2H_5$. *B.* Über Bildung und Darstellung aus Propylzinkjodid und Äthylmagnesiumhalogenid vgl. KRAUSE, FROMM, *B.* 59, 932, 933. — Kp_{10}: 27°. D_4^{17}: 1,1572. $n_\alpha^{17,0}$: 1,4851; $n_D^{17,0}$: 1,4891. — Geschwindigkeit der Umlagerung in Zinkddiäthyl und Zinkdipropyl bei Zimmertemperatur: K., F.

Zinkdipropyl $C_6H_{14}Zn = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2Zn$ (H 675). *B.* Zur Darstellung aus Propyljodid und Zinkspänen nach PAPE (*B.* 14 [1881], 1873) vgl. HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* 141, 173, 210. Zinkdipropyl entsteht auch durch Kochen von Propyljodid und Propylbromid mit verkupfertem Zink oder mit einer Zink-Kupfer-Legierung (5—8% Kupfer) (NOLLER, *Am. Soc.* 51, 597). — Kp: 148°; Kp_{12}: 45° (HEIN, Mitarb.); Kp_{10}: 48° (KRAUSE, FROMM, *B.* 59, 932); Kp_9: 39—40° (N.). D_{21}^{21}: 1,072 (HEIN, Mitarb.); $D_4^{18,6}$: 1,1049 (K., F.). $n_\alpha^{18,6}$: 1,4803; $n_D^{18,6}$: 1,4845 (K., F.). Zinkdipropyl leitet den elektrischen Strom nicht; über Leitfähigkeit von Natriumpropyl und Kaliumpropyl in Zinkdipropyl vgl. HEIN, Mitarb. — Zinkdipropyl gibt beim Erwärmen mit tert. Butylchlorid in Xylol 2.2-Dimethyl-pentan, mit tert. Amylchlorid in Tetralin das 3.3-Dimethyl-hexan (N.).

Zinkdibutyl $C_8H_{18}Zn = (CH_3 \cdot [CH_2]_3)_2Zn$. *B.* Durch Kochen von Butyljodid und Butylbromid mit verkupfertem Zink oder mit einer Zink-Kupfer-Legierung (5—8% Kupfer) (NOLLER, *Am. Soc.* 51, 597). — Kp_9: 81—82°. — Reagiert mit tert. Butylchlorid in Tetralin unter Bildung von 2.2-Dimethyl-hexan; mit tert. Amylchlorid in Tetralin entsteht 3.3-Dimethyl-heptan.

Zink-äthyl-isobutyl $C_6H_{14}Zn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Zn \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylzinkjodid und Isobutylmagnesiumhalogenid (KRAUSE, FROMM, *B.* 59, 932, 233). — Kp_{11}: 48°. $D_4^{18,6}$: 1,0861. $n_\alpha^{18,6}$: 1,4714; $n_D^{18,6}$: 1,4751. — Geschwindigkeit der Umlagerung in Zinkdiäthyl und Zinkdiisobutyl bei Zimmertemperatur: K., F.

Zink-propyl-isobutyl $C_7H_{16}Zn = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Zn \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Propylzinkjodid und Isobutylmagnesiumhalogenid (KRAUSE, FROMM, *B.* 59, 932, 933). — Kp_9: 52°. $D_4^{15,9}$: 1,0475. $n_\alpha^{15,9}$: 1,4660; $n_D^{15,9}$: 1,4697; $n_\gamma^{15,9}$: 1,4863. Geschwindigkeit der Umlagerung in Zinkpropyl und Zinkdiisobutyl bei Zimmertemperatur: K., F.

Zinkdiisobutyl $C_8H_{18}Zn = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2Zn$ (H 676). Kp_{10}: 55° (KRAUSE, FROMM, *B.* 59, 932). $D_4^{16,0}$: 1,0085. $n_\alpha^{16,0}$: 1,45698; $n_D^{16,0}$: 1,46034.

Zink-isobutyl-isoamyl $C_9H_{20}Zn = C_5H_{11} \cdot Zn \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylzinkjodid und Isobutylmagnesiumhalogenid (KRAUSE, FROMM, *B.* 59, 932, 933). — Kp_{11}: 84°. $D_4^{16,0}$: 1,0078. $n_\alpha^{16,0}$: 1,4660; $n_D^{16,0}$: 1,4694. Geschwindigkeit der Umlagerung in Zinkdiisobutyl und Zinkdiisoamyl bei Zimmertemperatur: K., F.

Zinkdiisoamyl $C_{10}H_{22}Zn = (C_5H_{11})_2Zn$ (H 676). *B.* Durch Kochen von Isoamylbromid und Isoamyljodid mit verkupfertem Zink oder mit einer Zink-Kupfer-Legierung (5—8% Kupfer) (NOLLER, *Am. Soc.* 51, 597). — Kp_{12}: 100—103° (N.); Kp_{10}: 102° (KRAUSE, FROMM, *B.* 59, 932). $D_4^{17,0}$: 0,9958 (K., F.). $n_\alpha^{17,0}$: 1,4669; $n_D^{17,0}$: 1,4704 (K., F.). — Gibt mit tert. Butylchlorid in Tetralin 2.2.5-Trimethyl-hexan (N.).

2. Verbindungen R·Zn·OH.

A. Mono-hydroxyzink-Kohlenwasserstoffe.

1. **Methylzinkhydroxyd** $CH_4OZn = CH_3 \cdot Zn \cdot OH$. — Methylzinkjodid $CH_3 \cdot ZnI$ (E I 609). Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Zinkdimethyl (RENSHAW, GREENLAW, *Am. Soc.* 42, 1474). Bei der Einw. von Methylzinkjodid auf α-Bromönanthol in Äther unter Kühlung entsteht Methyl-n-hexyl-keton (KIRRMANN, *C. r.* 185, 1483;

A. ch. [10] **11**, 239, 278). Liefert mit 3-Chlor-phthalid-carbonsäure-(3)-äthylester oberhalb 35° die beiden [Di-phthalidyl-(3)]-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester vom Schmelzpunkt 159° und 188° (CORNILLOT, *C. r.* **182**, 142).

Jodmethylzinkhydroxyd $CH_3OIZn = CH_2I \cdot Zn \cdot OH$ s. E II 1, 652.

2. Äthylzinkhydroxyd $C_2H_6OZn = C_2H_5 \cdot Zn \cdot OH$ (H 676; E I 609). *B.* Zur Darstellung des Jodids aus Äthyljodid und verkupfertem Zink in Äther oder Essigester nach BLAISE, PICARD (*A. ch.* [8] **26** [1912], 265) vgl. JOB, REICH, *Bl.* [4] **33**, 1415, 1416; CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 392. Lösungen des Chlorids, Bromids und Cyanids erhält man durch Schütteln des Jodids mit überschüssigem Kupfer(I)-chlorid, -bromid bzw. -cyanid in Äther oder besser in Essigester (J., R., *Bl.* [4] **33**, 1423, 1424). Das Bromid entsteht ferner beim Erwärmen von Äthylbromid mit Kupfer-Zink-Paar in Gegenwart eines aus Äthylenbromid und Aluminiumspänen hergestellten Katalysators (J., R., *Bl.* [4] **33**, 1424). — Bei der Einw. von Natrium auf das Jodid in Äther erhält man metallisches Zink, Natriumjodid, Natriumäthylat, Äthan und Äthylen (J., R., *Bl.* [4] **33**, 1425). Über analoge Reaktionen des Jodids mit Magnesium und Calcium vgl. J., R., *Bl.* [4] **33**, 1426. Bei mehrstündigem Kochen mit Eisen(II)-jodid in Äther entsteht Äthyleisen(II)-jodid; über Einw. anderer Metallchloride auf Äthylzinkjodid vgl. J., R., *C. r.* **174**, 1359. Über die Reaktion von Äthylzinkjodid mit Keto-Enolverbindungen vgl. J., R., *Bl.* [4] **33**, 1432. Äthylzinkjodid gibt mit Bernsteinsäure-methylesterchlorid in Toluol unter Eiskühlung Homolävulinsäure-methylester (S. 435); mit Glutarsäure-methylester-chlorid wird analog 4-Oxo-hexan-carbonsäure-(1)-methylester (S. 440) gebildet (CL., RAPER). Äthylzinkjodid reagiert mit Methylmagnesiumjodid in Äther unter Bildung von nicht näher beschriebenem Zink-methyl-äthyl; mit Äthylmagnesiumbromid entsteht Zinkdiäthyl (J., R., *Bl.* [4] **33**, 1426, 1427). Quantitative Bestimmung durch Jodtitration: J., R., *Bl.* [4] **33**, 1416. Verwendung von Äthylzinkjodid zur Bestimmung von Hydroxylgruppen auf Grund der Reaktion $R \cdot OH + C_2H_5 \cdot ZnI = RO \cdot ZnI + C_2H_6$: J., R., *Bl.* [4] **33**, 1428.

3. Verbindungen C_3H_8OZn.

1. ***Propylzinkhydroxyd*** $C_3H_8OZn = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot Zn \cdot OH$. — Propylzinkjodid $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot ZnI$ (E I 610). *B.* Eine Lösung von Propylzinkjodid entsteht beim Erwärmen von Propyljodid mit verkupfertem Zink in trocknem Benzol + Essigester auf 80° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1083) oder in Toluol + Essigester auf 100—110° (CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 392). Liefert mit Capronsäurechlorid in trocknem Benzol bei 0—8° Propyl-n-amyl-keton (K., Mitarb.). Bei Einw. von Bernsteinsäure-methylester-chlorid in Toluol unter Eiskühlung entsteht 3-Oxo-hexan-carbonsäure-(1)-methylester (S. 440); mit Glutarsäure-methylester-chlorid wird analog 4-Oxo-heptan-carbonsäure-(1)-methylester (S. 443) gebildet (CL., R.). Gibt bei der Kondensation mit Oxalyl-bis-[α-oxy-isobutyrylchlorid] Bis-[5-oxo-4.4-dimethyl-2-propyl-1.3-dioxolanyl-(2)] und 5.5'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2-propyl-[bis-1.3-dioxolanyl-(2.2')] (BLAISE, *C. r.* **175**, 1216; **176**, 1148).

2. ***Isopropylzinkhydroxyd*** $C_3H_8OZn = (CH_3)_2CH \cdot Zn \cdot OH$. — Isopropylzinkjodid $(CH_3)_2CH \cdot ZnI$ (H 677). *B.* Beim Erwärmen von Isopropyljodid mit verkupfertem Zink in trocknem Benzol + Essigester auf 80° (KARRER, Mitarb., *Helv.* **11**, 1083). Liefert mit Butyrylchlorid Propylisopropylketon (RÉCSEI, *B.* **60**, 1420). Mit Capronsäurechlorid in trocknem Benzol bei 0—8° erhält man Isopropyl-n-amylketon (K., Mitarb.).

4. Butylzinkhydroxyd $C_4H_{10}OZn = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot Zn \cdot OH$. — Butylzinkjodid $C_4H_9 \cdot ZnI$ (E I 610). Zur Darstellung einer Lösung in Toluol aus Butyljodid mit Hilfe des verkupferten Zinks nach BLAISE, PICARD (*A. ch.* [8] **25** [1912], 257) vgl. CLUTTERBUCK, RAPER, *Biochem. J.* **19**, 392. Gibt mit Bernsteinsäure-methylester-chlorid in Toluol unter Eiskühlung 3-Oxo-heptan-carbonsäure-(1)-methylester (S. 402).

B. Bis-hydroxyzink-Kohlenwasserstoffe.

Methylen-bis-zinkhydroxyd $CH_4O_2Zn_2 = CH_2(Zn \cdot OH)_2$ s. E II 1, 652.

XXXII. C-Cadmium-Verbindungen.

Cadmiumdimethyl $C_2H_6Cd = (CH_3)_2Cd$ (H 677; E I 611). *B.* Aus Cadmiumjodid und 2 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (DE MAHLER, *Bl.* [4] **31**, 125). — Kp_{760}: 105° (DE M.). — Über Verwendung als Antiklopfmittel vgl. CHARCH, MACK jr., BOORD, *Ind. Eng. Chem.* **18**, 335, 337; *C.* **1926** I, 3194.

Cadmiumdiäthyl $C_4H_{10}Cd = (C_2H_5)_2Cd$ (H 677; E I 611). Löst Tetraäthylammoniumjodid (HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* **158**, 170). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 130°: HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 214. Bei vorsichtigem Erwärmen mit Lithium oder mit Natrium auf 60—90° scheidet sich Cadmium aus.

XXXIII. C-Quecksilber-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part I: A. E. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 29. — J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 134. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 127. — CH. COURTOT in V. GRIGNARD, G. DUPONT, R. LOCQUIN, Traité de chimie organique, Bd. V [Paris 1937], S. 542. — Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in organischen Quecksilberverbindungen: FALKOV, RAIZISS, *Am. Soc.* **45**, 1000. Bestimmung des Quecksilbers durch Aufschluß mit konz. Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffperoxyd, Umsetzung des mit Formaldehyd in alkal. Lösung gefällten Quecksilbers mit eingestellter Jodlösung und Zurücktitrieren derselben: WÖBER, *Z. ang. Ch.* **33**, 63. Bestimmung des Quecksilbers in organischen Verbindungen durch Titration mit Natriumchlorid und Nitroprussidnatrium als Indikator nach vorhergehender Oxydation mit Permanganat und konz. Salpetersäure: VOTOČEK, KAŠPÁREK, *Bl.* [4] **33**, 110. Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen als Sulfid: SALKIN, *J. Labor. clin. Med.* **13**, 132; *C.* **1928** I, 1288. Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen als Metall mit Hilfe von Zinkfeile: FRANÇOIS, *Bl.* [4] **27**, 278, 568; *C.* **1920** II, 680.

1. Verbindungen, die vom Typus R·HgH ableitbar sind.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

Quecksilberdimethyl $C_2H_6Hg = (CH_3)_2Hg$ (H 678; E I 612). *B.* Beim Kochen von Methylmagnesiumjodid mit Quecksilber(II)chlorid (MARVEL, GOULD, *Am. Soc.* **44**, 154; vgl. GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 928; **52** [1930], 3315) oder von Methylmagnesiumbromid mit Quecksilber(II)-bromid (KRAUSE, *B.* **59**, 936) in trocknem Äther. Durch Einw. von Kupfer auf Methylquecksilberjodid in Pyridin unter Luftabschluß (HEIN, WAGLER, *B.* **58**, 1500, 1506). Beim Schütteln von Natriumamalgam mit Dimethylsulfat in Essigsäuremethylester (FUCHS, *J. pr.* [2] **119**, 209). Bei der Elektrolyse einer 25%igen wäßrigen Lösung von Methylquecksilberacetat in Gegenwart von 2 Mol Pyridin an einer Platinkathode bei 30—40° (MAYNARD, HOWARD, *Soc.* **123**, 963). — Kp_{741}: 92° (KRAUSE, *B.* **59**, 935); Kp_{745}: 91,5—92,5° (FUCHS); Kp_{740}: 92° (korr.) (MARVEL, GOULD). $D_4^{19,3}$: 3,0836 (KR.). $n_\alpha^{16,0}$: 1,5421; $n_D^{16,0}$: 1,5473; $n_\beta^{16,0}$: 1,5605; $n_\gamma^{16,0}$: 1,5718 (KR.); n_D^{20}: 1,532 (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 823). Ionisation des Quecksilberdimethyl-Dampfes durch α-Strahlen: MILLIKAN, GOTTSCHALK, KELLY, *Phys. Rev.* [2] **15**, 174; *C.* **1921** I, 977. — Quecksilberdimethyl ist unter Luftabschluß beständig (KR.). Beim Erhitzen mit Beryllium im Rohr auf 130° bildet sich Berylliumdimethyl (LAWROW, Ж. **16** [1884], 93; *Bl.* [2] **41** [1884], 548). Bei der Einw. von Quecksilberdimethyl auf Quecksilberacetat in Methanol entsteht Methylquecksilberacetat (SNEED, MAYNARD, *Am. Soc.* **44**, 2946). — Einfluß von Quecksilberdimethyl auf die Keimung von Gerstenhartbrandsporen: KLAGES, *Z. ang. Ch.* **40**, 559.

Quecksilberdiäthyl $C_4H_{10}Hg = (C_2H_5)_2Hg$ (H 679; E I 612). *B.* Beim Kochen von Äthylmagnesiumbromid mit Quecksilber(II)-chlorid bzw. -jodid (MARVEL, GOULD, *Am. Soc.* **44**, 155; vgl. SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 192 Anm. 3; GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 928; **52** [1930], 3315) oder von Äthylmagnesiumbromid mit Quecksilber(II)-bromid (KRAUSE, *B.* **59**, 936) in trocknem Äther. Durch Einw. von Kupfer auf Äthylquecksilberchlorid in Pyridin unter Luftabschluß (HEIN, WAGLER, *B.* **58**, 1506). Beim Schütteln von Natriumamalgam mit Diäthylsulfat in Essigester (FUCHS, *J. pr.* [2] **119**, 210). Zur Darstellung von Quecksilberdiäthyl nach FRANKLAND, DUPPA, *Soc.* **16** [1863], 418, 424; *A.* **130** [1864], 109, 117, sowie nach CHAPMAN, *Soc.* **19** [1866], 150; *A.* **139** [1866], 128 vgl. A. MÜLLER, SAUERWALD, *M.* **48**, 738. — Kp: 159° (H., W.); 157—159° (MÜ., SAU.). Kp_{125}: 97—99° (MA., GOU., *Am. Soc.* **44**, 155). Kp_{18}: 65—66° (GI., BR.). Kp_{16}: 57° (KR.). D_4^{20}: 2,4660 (KR.); D^{20}: 2,4268 (TIFFENEAU, SOMMAIRE, *Bl.* [4] **33**, 296). $n_\alpha^{16,9}$: 1,5428; $n_D^{16,9}$: 1,5476; $n_\beta^{16,9}$: 1,5599; $n_\gamma^{16,9}$: 1,5705 (KR.); n_D^{20}: 1,543 (MA., CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 823), 1,504 (TI., SO.). — Quecksilberdiäthyl zersetzt sich auch unter Luftabschluß unter Abscheidung von Quecksilber (KR.; GI., BR.). Gibt mit Magnesiumpulver in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid im evakuierten Rohr bei 130° Magnesiumdiäthyl (GI., SCHULZE, *Am. Soc.* **49**, 2329). Bei der Einw. einer gesättigten Lösung von Acetylen in Aceton auf Quecksilberdiäthyl bei 17° bilden sich weiße, nur in Lösung und im geschlossenen Gefäß beständige Krystalle einer Additionsverbindung, die sich bei höherer Temperatur zersetzen (DURAND, *Bl.* [4] **35**, 169). Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Quecksilberdiäthyl in Ligroin und folgendem Kochen im Ölbad tritt unter Abscheidung von Quecksilber und Kohlenstoff Zersetzung ein (DU.). Einfluß von Quecksilberdiäthyl auf die Keimung von Gerstenhartbrandsporen: KLAGES, *Z. ang. Ch* **40**, 559. — Bestimmung des Quecksilbers in Quecksilberdiäthyl durch Titration mit Natriumchlorid-Lösung und Nitroprussidnatrium als Indikator nach vorhergehender Oxydation durch Permanganat und konz. Salpetersäure: VOTOČEK, KAŠPÁREK, *Bl.* [4] **33**, 118.

Quecksilberdipropyl $C_6H_{14}Hg = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)_2Hg$ (H 679; E I 612). *B.* Beim Kochen von Propylmagnesiumbromid mit Quecksilber(II)-chlorid (MARVEL, GOULD, *Am. Soc.* **44**, 155; vgl. a. GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 928; **52** [1930], 3315) oder mit Quecksilber(II)-bromid in trocknem Äther (GODDARD, *Soc.* **123**, 1168). Bei der Einw. von 0,7%igem Natriumamalgam auf Propylbromid oder Propyljodid in Gegenwart von Essigester (GORET, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 299; *C.* **1922** III, 1371). — Schmeckt erst wie Vaselinöl, dann unangenehm metallisch (GOR.). Kp: 189—191° (GOD.), 189° (GOR.); Kp_{25}: 82—86° (GOR.); Kp_{19}: 81—84° (MA., GOU.). D^0: 2,046 (GOR.); D^{22}: 2,0111 (TIFFENEAU, SOMMAIRE, *Bl.* [4] **33**, 296). n_D^{20}: 1,517 (MA., CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 823); n_D^{22}: 1,5138 (TI., SO). Unlöslich in Wasser; löslich in 3 Tln. siedendem Alkohol und in 12 Tln. Alkohol von 20°, in 1 Tl. siedendem Äther und in 12 Tln. Äther von 12° (GOR.). — Geschwindigkeit der Zersetzung von Quecksilberdipropyl durch konz. Salzsäure bei 26°: MA., CA. Liefert beim Behandeln mit Quecksilber(II)-chlorid in alkoh. Lösung Propylquecksilberchlorid (GOR.). Mit Brom oder mit Quecksilber(II)-bromid entsteht Propylquecksilberbromid (GOR.). Bei der Einw. von Thallium(III)-chlorid auf Quecksilberdipropyl in Äther wurden Propylquecksilberchlorid und Dipropylthalliumchlorid erhalten (GOD.).

Quecksilberdiisopropyl $C_6H_{14}Hg = [(CH_3)_2CH]_2Hg$. *B.* Beim Kochen von Isopropylmagnesiumbromid mit Quecksilber(II)-chlorid in trocknem Äther (MARVEL, GOULD, *Am. Soc.* **44**, 156; vgl. a. GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 928; **52** [1930], 3315). Durch Einw. von 0,7%igem Natriumamalgam auf Isopropylbromid in Gegenwart von Essigester (GORET, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 302; *C.* **1922** III, 1371). Quecksilberdiisopropyl entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion von Aceton in verd. Schwefelsäure an einer Quecksilberkathode (HAGGERTY, *Trans. am. electroch. Soc.* **56**, 421; *C.* **1930** I, 338; vgl. a. TAFEL, *B.* **39** [1906], 3626 und Anm. 1). — Öl. Besitzt weniger unangenehmen Geruch, aber denselben Geschmack wie Quecksilberdipropyl (GOR.). Kp_{125}: 119—121° (MA., GOU.); Kp_{25}: 75—77° (GOR.). D^0: 2,05 (GOR.); $D^{23,5}$: 2,0103 (TIFFENEAU, SOMMAIRE, *Bl.* [4] **33**, 296). n_D^{20}: 1,532 (MA., CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 823); $n_D^{23,5}$: 1,5282 (TI., SO.). — Geschwindigkeit der Zersetzung von Quecksilberdiisopropyl durch konz. Salzsäure bei 26°: MA., CA. Liefert mit Halogenen oder mit Halogenwasserstoffsäuren Isopropylquecksilberhalogenid und Isopropylhalogenid bzw. Propan (GOR.). Gibt beim Behandeln in alkoh. Lösung mit Quecksilber(II)-chlorid Isopropylquecksilberchlorid (GOR.; HA.).

Quecksilber-methyl-butyl $C_5H_{12}Hg = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylmagnesiumhalogenid und Methylquecksilberchlorid in absol. Äther bei 5° (KHARASCH, MARKER, *Am. Soc.* **48**, 3141). — Flüssigkeit.

Quecksilber-propyl-butyl $C_7H_{16}Hg = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Butylmagnesiumhalogenid und Propylquecksilberchlorid oder aus Propylmagnesiumhalogenid und Butylquecksilberchlorid in absol. Äther bei 5° (KHARASCH, MARKER, *Am. Soc.* **48**, 3141). — Flüssigkeit.

Quecksilberdibutyl $C_8H_{18}Hg = (CH_3\cdot[CH_2]_3)_2Hg$. *B.* Beim Kochen von Butylmagnesiumbromid mit Quecksilber(II)-chlorid in trocknem Äther (MARVEL, GOULD, *Am. Soc.* **44**, 156; vgl GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 928; **52** [1930], 3315). Aus Butyljodid und 1%igem Natriumamalgam in trocknem Essigester (TIFFENEAU, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 65; *C.* **1921** III, 26). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{760}: 223—224°; Kp_{10}: 117—118° (TI.); Kp_{23}: 120—123° (MA., GOU.); Kp_{18}: 116—118° (GI., BR.). D: 1,817 (TI.); D^{21}: 1,790 (TI., SOMMAIRE, *Bl.* [4] **33**, 296). n_D^{20}: 1,504 (MA., CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 823). n_D^{21}: 1,5059 (TI., SO.). Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (TI.). — Quecksilberdibutyl verändert sich nicht beim 1-stdg. Erwärmen auf 40°; bei 110° tritt rasch Zersetzung ein (MA., CA.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch konz. Salzsäure bei 26°: MA., CA. Liefert beim Stehenlassen mit Alkohol und etwas Salzsäure Butylquecksilberchlorid (MA., GOU.). Beim längeren Kochen mit Diphenylbrommethan in Toluol entsteht als Hauptprodukt Butylquecksilberbromid, daneben wurden 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan und ein bei 277—278° siedendes Öl [Butyl-diphenylmethan (?)] erhalten (WHITMORE, THURMAN, *Am. Soc.* **51**, 1500). Mit Phenylarsendichlorid auf dem Wasserbad erhält man Butylphenylarsenchlorid (TI., *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 67; **29**, 442). Beim Behandeln mit überschüssigem Arsentrichlorid bei Zimmertemperatur, zuletzt bei 131°, entsteht Butylarsendichlorid (TI., *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 440; *C.* **1923** I, 508).

Quecksilber-di-sek.-butyl $C_8H_{18}Hg = [C_2H_5\cdot CH(CH_3)]_2Hg$ (H 679). *B.* Aus sek.-Butyl-magnesiumbromid und Quecksilber(II)-chlorid beim Kochen in trocknem Äther (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 821; vgl. a. GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 928; **52** [1930], 3315). — Kp_{18}: 93—96°; D_{20}^{20}: 1,763; n_D^{20}: 1,511 (MA., CA.). — Verändert sich beim 1-stdg. Erwärmen auf 40° nicht, beim Erhitzen auf 110° tritt rasch Zersetzung ein (MA., CA.). Gibt mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure sek.-Butylquecksilberchlorid; reagiert analog mit Bromwasserstoffsäure (MA., CA.). Geschwindigkeit der Zersetzung von Quecksilber-di-sek.-butyl durch konz. Salzsäure bei 26°: MA., CA.

Quecksilberdiisobutyl $C_8H_{18}Hg = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2]_2Hg$ (H 680; E I 612). Zur Darstellung durch Einw. von Natriumamalgam auf Isobutyljodid in Gegenwart von Essigester (H 680) vgl. LEWIS, CHAMBERLIN, *Am. Soc.* **51**, 291. Verwendung anderer Katalysatoren bei dieser Darstellung: L., CH.

Quecksilber-di-tert.-butyl $C_8H_{18}Hg = [(CH_3)_3C]_2Hg$. *B.* Aus tert.-Butyl-magnesiumbromid und Quecksilber(II)-bromid in Äther bei Zimmertemperatur (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 820, 822). — Kp_5: 78—82° (Zers.). D_{20}^{20}: 1,749. n_D^{20}: 1,521. — Zersetzt sich beim $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf 40°. Geschwindigkeit der Zersetzung durch konz. Salzsäure bei 26°: MA., CA.

Quecksilber-di-tert.-amyl $C_{10}H_{22}Hg = [C_2H_5\cdot C(CH_3)_2]_2Hg$. *B.* Aus tert.-Amylmagnesiumbromid und Quecksilber(II)-bromid in trocknem Äther bei Zimmertemperatur (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 820, 822). — Kp_5: 80—84° (Zers.). D_{20}^{20}: 1,649. n_D^{20}: 1,492.

Quecksilber-butyl-isoamyl $C_9H_{20}Hg = C_5H_{11}\cdot Hg\cdot[CH_2]_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Butylmagnesiumhalogenid und Isoamylquecksilberchlorid oder aus Isoamylmagnesiumhalogenid und Butylquecksilberchlorid in absol. Äther bei 5° (KHARASCH, MARKER, *Am. Soc.* **48**, 3141).

Quecksilberdiisoamyl $C_{10}H_{22}Hg = (C_5H_{11})_2Hg$ (H 680; E I 612). Liefert beim Kochen mit Thallium(III)-chlorid in Äther Isoamylquecksilberchlorid und Thallium(I)-chlorid (GODDARD, *Soc.* **123**, 1168).

Quecksilber-di-n-heptyl $C_{14}H_{30}Hg = (CH_3\cdot[CH_2]_6)_2Hg$. *B.* Aus n-Heptylmagnesiumbromid und Quecksilber(II)-chlorid in siedendem Äther (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2696; vgl. a. GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 928; **52** [1930], 3315). — $Kp_{0,005-0,01}$: 119—122°; D_0^0: 1,474; n_D^{21}: 1,4935 (H., M.).

Quecksilber-di-octyl-(2) $C_{16}H_{34}Hg = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot Hg\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Octyl-(2)-magnesiumbromid und Quecksilber(II)-chlorid in trocknem Äther (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 820, 821; vgl. a. GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **51**, 928; **52** [1930], 3315). — Zersetzt sich bei der Destillation unter 3 mm Druck; D_{20}^{20}: 1,338; n_D^{20}: 1,334 (M., C.).

B. Derivate der Oxo-Verbindungen.

Quecksilber-bis-[α.α-dimethyl-acetonyl] $C_{10}H_{18}O_2Hg = [CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2]_2Hg$. *B.* Beim Erhitzen des Quecksilbersalzes der α.α-Dimethyl-acetessigsäure im Vakuum auf 90° (KHARASCH, STAVELEY, *Am. Soc.* **45**, 2970). — Krystalle (aus Toluol oder Xylol). F: 120° (Zers.). Ist unbeständig und zersetzt sich rasch unter Abscheidung von Quecksilber. Löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther. — Liefert bei der Destillation im Vakuum

bei 90° ein campherähnlich riechendes Öl. Gibt mit Ammoniumsulfid sofort einen Niederschlag von Quecksilber(II)-sulfid. Beim Kochen mit Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol entsteht [α.α-Dimethyl-acetonyl]-quecksilberchlorid.

Quecksilber-bis-[α.α-diäthyl-acetonyl] $C_{14}H_{26}O_2Hg = [CH_3·CO·C(C_2H_5)_2]_2Hg$. *B*. Aus dem Quecksilbersalz der α.α-Diäthyl-acetessigsäure beim Schmelzen oder Erhitzen im Vakuum auf 85° (KHARASCH, STAVELEY, *Am. Soc.* **45**, 2969). — F: 109° (Zers.). Ist unbeständig und zersetzt sich rasch unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung eines nach Campher riechenden Öls. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung liefert mit Ammoniumsulfid sofort einen Niederschlag von Quecksilber(II)-sulfid. Mit Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol entsteht [α.α-Diäthyl-acetonyl]-quecksilberchlorid. [M. ILBERG]

2. Verbindungen R·Hg·OH, Hydroxymercuri-Verbindungen.

A. Mono-hydroxymercuri-Kohlenwasserstoffe.

1. Mono-hydroxymercuri-Verbindungen $C_nH_{2n+2}OHg$.

Literatur: E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937]. — J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part I: A. E. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928].

1. **Methylquecksilberhydroxyd** $CH_4OHg = CH_3·Hg·OH$ (H 681, E I 613). *B*. Salze des Methylquecksilberhydroxyds entstehen: Bei der Einw. von Methyljodid auf Quecksilber(I)-jodid im Licht eines elektrischen Bogens bei 75° (MAYNARD, HOWARD, *Soc.* **123**, 963). Durch Erhitzen von Methylmagnesiumjodid und Quecksilber(II)-jodid (HINKEL, ANGEL, *Soc.* **1927**, 1950) oder der entsprechenden Bromide (SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 272) oder von Methylmagnesiumjodid und Quecksilber(II)-chlorid (HI., A.; vgl. a. MARVEL, GOULD, *Am. Soc.* **44**, 156) in Äther. Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf das Chlorid des Hydroxymercuri-acetophenons in Wasserstoffatmosphäre (ABELMANN, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 241; *C.* **1921** III, 473). Aus Quecksilberdimethyl und Quecksilberacetat in Methanol (SNEED, MAYNARD, *Am. Soc.* **44**, 2945). Die freie Base wird erhalten durch Kochen der Halogenide mit methylalkoholischer Alkalilauge (MILLS, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 1852; SL., J., *J. pr.* [2] **120**, 282) oder durch Behandeln des Jodids mit Silberoxyd in Methanol, Alkohol oder Chloroform (SN., MAY.; ENKLAAR, *R.* **42**, 1009; WÖHLER, ROTH, *Ch. Z.* **50**, 782; *C.* **1926** II, 2764; HEIN, MEININGER, *Z. anorg. Ch.* **145**, 109; HI., A.). — Unangenehm riechende Krystalle (aus Methanol oder Pyridin). F: 94° (W., R.), 95° (SN., MAY.; MILLS, ADAMS, *Am. Soc.* **45**, 1852), 95,5—97° (EN.), 106° (HI., A.), 137° (korr.) (SL., J.). 100 g Wasser lösen bei 18° 2,5 g, bei 100° 25 g; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SL., J.), schwer löslich in kaltem Äther (SN., MAY.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methanol bei verschiedenen Verdünnungen bei 25°: SL., J.; H., MEI.; MAYNARD, HOWARD, *Soc.* **123**, 961. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,9 \times 10^{-11}$ (berechnet aus dem Hydrolysengrad des Nitrats) (MAYNARD, HOWARD, *Soc.* **123**, 961). — Nur in einer Atmosphäre von eigenem Dampf beständig (SL., J.). Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren, rascher in Gegenwart von Äther und explodiert heftig beim Erhitzen über 106° (HI., A.). Bei der Elektrolyse einer 25%igen wäßrigen Lösung des Acetats in Gegenwart von 2 Mol Pyridin an einer Platin-Kathode erhält man Quecksilberdimethyl. — Wirkung auf die Haut: SL., J.; SN., MAY.; WÖHLER, ROTH. Einfluß von Methylquecksilberhydroxyd und Methylquecksilberhalogeniden auf die Keimung von Gerstenhartbrandsporen und von Weizen: KLAGES, *Z. ang. Ch.* **40**, 559.

Chlorid $CH_3·HgCl$. Blättchen (aus Alkohol) von unangenehmem, Kopfschmerz erregendem Geruch (SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 273). F: 167° (korr.) (SL., J.), 170° (CRYMBLE, *Soc.* **105** [1914], 668). 100 g Alkohol lösen bei 18° 4,2 g, bei 78° 15,8 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 3,7 g; 100 g Wasser lösen bei 18° $1,4 \times 10^{-4}$ g, bei 100° $10,0 \times 10^{-4}$ g (SL., J.). Bactericide Wirkung: SL., J. — Bromid $CH_3·HgBr$. Blättchen (aus Alkohol) von unangenehmem, Kopfschmerz erregendem Geruch (SL., J., *J. pr.* [2] **120**, 272). F: 160° (CR.), 172° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 3,16 g, bei 78° 12,7 g; 100 g Chloroform lösen bei 18°

2,6 g; 100 g Wasser lösen bei 18° $0,72 \cdot 10^{-4}$ g, bei 100° $1,25 \cdot 10^{-4}$ g (SL., J.). Bakterieide Wirkung: SL., J. — Jodid $CH_3 \cdot HgI$. Blättchen (aus Alkohol), die sich am Licht gelb färben. F: 144,7—145° (korr.) (ENKLAAR, *R.* **42**, 1009), 145° (HINKEL, ANGEL, *Soc.* **1927**, 1950; CR.), 147° (ABELMANN, *Ber. dtsch. pharm. Ges.* **31**, 241; *C.* **1921** III, 473), 148,6° (korr.) (WÖHLER, ROTH, *Ch. Z.* **50**, 782; *C.* **1926** II, 2764), 152° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,27 g, bei 78° 8,3 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 1,9 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 2×10^{-4} g, bei 100° $3,3 \times 10^{-4}$ g (SL., J.). — $CH_3 \cdot HgCl + 2CH_3 \cdot HgI$. Unangenehm riechende Blättchen (aus Methanol). F: 129° (HI., A.). — Hydrosulfid („Methylmercurimercaptan") $CH_3 \cdot Hg \cdot SH$. Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht aus Methylquecksilberdicarbonat (s. u.) und Schwefelkohlenstoff (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 2768); vgl. a. E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1930], S. 133). Plättchen (aus Alkohol) von widerlichem Geruch. F: 143°. Wird am Sonnenlicht sehr schnell schwarz. — Sulfid. *B.* Beim Behandeln von Methylquecksilbercyanid mit Schwefelwasserstoff (COATES, HINKEL, ANGEL, *Soc.* **1928**, 543). — Nitrat $CH_3 \cdot Hg \cdot NO_3$. Prismen (aus Methanol) von unangenehmen Geruch. Sintert bei 100° (korr.), wird bei 135° grün und zersetzt sich bei 168° (SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 297). Elektrisches Leitvermögen in wäßr. Lösung bei 25°: MAYNARD, HOWARD, *Soc.* **123**, 960. — Sulfat $(CH_3 \cdot Hg)_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 255° (SL., J.). Leicht löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Benzol. Elektrisches Leitvermögen in wäßr. Lösung bei 25°: MAY., HO. Physiologische Wirkung: SL., J.

Cyanid $CH_3 \cdot Hg \cdot CN$. *B.* Aus Methylquecksilberjodid und Silbercyanid (WÖHLER, ROTH, *Ch. Z.* **50**, 782; *C.* **1926** II, 2764; COATES, HINKEL, ANGEL, *Soc.* **1928**, 541) oder aus Methylquecksilberhydroxyd und Blausäure (ENKLAAR, *R.* **42**, 1009; SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 294). F: 91—92° (EN.), 93° (C., HI., A.), 92—94° (W., R.). Riecht nach Knoblauch (C., HI., A.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Benzol und wasserfreier Blausäure, ziemlich leicht in Äther (C., HI., A.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (C., HI., A.). Liefert mit Schwefelwasserstoff Methylquecksilbersulfid. Gibt (entgegen ENKLAAR) mit verd. Schwefelsäure Blausäure (C., HI., A.). Beim Behandeln mit Methyljodid entsteht eine Doppelverbindung, die bei höherer Temperatur unter Bildung von Methylcarbylamin zerfällt (C., HI., A.). — Acetat $CH_3 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Quecksilber(II)-acetat in eine heiße wäßrige Suspension von Methylquecksilberjodid (MAYNARD, HOWARD, *Soc.* **123**, 963); das durch Einw. von konz. Essigsäure auf Quecksilberdimethyl erhaltene Produkt von OTTO (*A.* **154** [1870], 198) ist nach SNEED, MAYNARD (*Am. Soc.* **44**, 2945) unrein. Blättchen (aus Methanol) von widerlichem Geruch. F: 101° (korr.) (SL., J.), 128° (SN., MAY.). Sublimierbar (SN., MAY.). Sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig, Methanol und Alkohol, leicht in Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äthylacetat und Pyridin, ziemlich leicht in Äther und in Petroläther (SN., MAY.). Elektrisches Leitvermögen in wäßr. Lösung bei 25°: MAY., HO. Die Leitfähigkeit wird durch Zusatz von Pyridin wesentlich erhöht (MAY., HO.). Physiologisches Verhalten: SN., MAY.; SL., J. — Dicarbonat $CH_3 \cdot Hg \cdot HCO_3$. Körniger Niederschlag (aus Pyridin + Äther) (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 2768). F: 123°. — Methylxanthogenat $CH_3 \cdot Hg \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylquecksilberhydroxyd, Schwefelkohlenstoff und Methanol bei Gegenwart von wenig Natriumhydroxyd (K., AD.). Krystalle (aus Alkohol). F: 59°. Löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird am Sonnenlicht schnell schwarz. Gibt mit Jod in Chloroform neben Methylquecksilberjodid ein gelbes Öl, vermutlich Bis-methylxanthogen (S. 154). — Äthylxanthogenat $CH_3 \cdot Hg \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylxanthogenat (K., AD.). Krystalle (aus Alkohol). F: 69°. Löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird am Sonnenlicht schnell schwarz. Gibt mit Jod in Chloroform neben Methylquecksilberjodid ein gelbes Öl, wahrscheinlich Bis-äthylxanthogen (S. 154).

2. **Äthylquecksilberhydroxyd** $C_2H_6OHg = C_2H_5 \cdot Hg \cdot OH$ (H 681, E I 613). *B.* Das Bromid entsteht aus Äthylmagnesiumbromid und Quecksilber(II)-bromid in siedendem Äther (SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 273; MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010). Neben anderen Verbindungen erhält man das Chlorid beim Behandeln von Quecksilber-äthyl-benzyl mit Thallium(III)-chlorid in äther. Lösung (GODDARD, *Soc.* **123**, 1169). Die freie Base bildet sich aus dem Bromid durch Kochen mit 40%iger methylalkoholischer Kalilauge (SL., J.) oder durch Behandeln des Jodids mit Silberoxyd in Chloroform (HEIN, MEININGER, *Z. anorg. Ch.* **145**, 110). — Schwierig krystallisierende Blättchen (aus Pyridin + Äther) von ekelerregendem Geruch (SL., J.). F: 37° (korr.) (SL., J.). 100 g Wasser lösen bei 18° 2,5 g, bei 100° 5,0 g; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SL., J.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methanol bei verschiedenen Verdünnungen bei 25°: SL., J.; H., MEI. — Nur in einer Atmosphäre von eigenem Dampf beständig (SL., J.). Wirkung auf die Haut: SL., J. Einfluß von Äthylquecksilberhalogeniden auf die Keimung von Gerstenhartbrandsporen: KLAGES, *Z. ang. Ch.* **40**, 559.

Chlorid $C_2H_5 \cdot HgCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 192,5° (CRYMBLE, *Soc.* **105** [1914], 668), 192° (korr.) (SL., J.; Go.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 0,75 g, bei 78° 3,5 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 2,6 g; 100 g Wasser lösen bei 18° $1,4 \times 10^{-4}$ g, bei 100° $2,5 \times 10^{-4}$ g (SL., J.). Liefert mit Natrium in flüssigem Ammoniak die Verbindung NaHg neben anderen Produkten (KRAUS, KURTZ, *Am. Soc.* **47**, 57). Gibt mit flüssigem Ammoniak die Verbindung $C_2H_5HgCl + NH_3$ (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **45**, 3082). Gibt mit Triäthylamin und Pyridin bei 0° Niederschläge (KR., GR.). — Bactericide Wirkung: SL., J. — $C_2H_5 \cdot HgCl + NH_3$ (KR., GR.). — Bromid $C_2H_5 \cdot HgBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 193,5° (MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010), 198° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 0,7 g, bei 78° 2,1 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 1,55 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 6×10^{-5} g, bei 100° 1×10^{-4} g (SL., J.). Bactericide Wirkung: SL., J. — Jodid $C_2H_5 \cdot HgI$. Lichtbeständige Blättchen (aus Alkohol). F: 172° (H., MEI.), 182° (CR.), 186° (korr.) (SL., J.), 193,5° (korr.) (M., GA., HI.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 0,5 g, bei 78° 0,6 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 0,5 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 4×10^{-5} g, bei 100° 6×10^{-5} g (SL., J.). — Hydrosulfid („Äthylmercurimercaptan") $C_2H_5 \cdot Hg \cdot SH$. *B.* Aus Äthylquecksilberdicarbonat und Schwefelkohlenstoff (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 2768). Plättchen (aus Alkohol). F: 104°. — Nitrat $C_2H_5 \cdot Hg \cdot NO_3$. Unangenehm riechende talgartige Masse, die sehr langsam krystallin wird (aus Methanol). F: 56° (korr.) (SL., J., *J. pr.* [2] **120**, 297). Löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Physiologische Wirkung: SL., J. — Sulfat $(C_2H_5 \cdot Hg)_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 199° (korr.) (SL., J., *J. pr.* [2] **120**, 298). Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Methanol, löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Benzol. Physiologische Wirkung: SL., J. — Äthylmercaptid $C_2H_5 \cdot Hg \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Zufügen einer Lösung von Natrium und Äthylmercaptan in Alkohol zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Äthylquecksilberchlorid und Erwärmen des Reaktionsgemisches (SACHS, *A.* **433**, 156). Gelbliches Öl von widerwärtigem Geruch. Erstarrt unterhalb 0° und schmilzt bei 0—4°. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation. — Cyanid $C_2H_5 \cdot Hg \cdot CN$. Nadeln (aus verd. Methanol), die sich an der Luft langsam gelb färben. F: 77° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Acetat $C_2H_5 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol) von widerlichem durchdringendem Geruch. F: 54° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Physiologische Wirkung: SL., J. — Xanthogenat $C_2H_5 \cdot Hg \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der Methylquecksilberverbindung (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 2767). Krystalle (aus Alkohol). F: 53°. Löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird am Sonnenlicht schnell schwarz. Gibt mit Jod in Chloroform neben Äthylquecksilberjodid ein gelbes Öl, wahrscheinlich Bis-äthylxanthogen (S. 154). — Rhodanid $C_2H_5 \cdot Hg \cdot SCN$. *B.* Aus Äthylquecksilberchlorid und Natriumrhodanid in Aceton (STEINKOPF, *A.* **424**. 59). Blättchen (aus Benzol). F: 131—131,5° (nach vorherigem Sintern). Sehr leicht löslich in kaltem Pyridin, ziemlich leicht in kaltem Aceton, leicht in heißem Essigester, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff.

3. Hydroxymercuri-Verbindungen C_3H_8OHg.

1. ***Propylquecksilberhydroxyd*** $C_3H_8OHg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$ (H 682; E I 613). *B.* Die Salze entstehen: Aus Propylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther (MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010; SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 274); bei Einw. von Propylbromid oder Propyljodid auf Natriumamalgam in Gegenwart von Essigester, neben Quecksilberdipropyl (GORET, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 300; *C.* **1922** III, 1371). — Nadeln (aus Pyridin) von ekelerregendem Geruch (SL., J.). Zerfließt an der Luft (SL., J.). F: 78° (korr.) (geringe Zersetzung) (SL., J.). 100 g Wasser lösen bei 18° 1,4 g, bei 100° 3,3 g; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SL., J.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methanol bei verschiedenen Verdünnungen bei 25°: SL., J. — Wirkung auf die Haut: SL., J. Physiologische Wirkung der Salze: SL., J. — Chlorid $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot HgCl$. Blättchen (aus Alkohol) von unangenehmem Geruch. F: 143° (Go.), 147° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 2,3 g, bei 78° 10,5 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 11,2 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 2×10^{-4} g, bei 100° $3,3 \times 10^{-4}$ g (SL., J.). Zur Löslichkeit in Alkohol vgl. a. Go. — Bromid $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot HgBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 135° (Go.), 138° (korr.) (M., GAU., H.), 140° (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,58 g, bei 78° 8,3 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 7,4 g; 100 g Wasser lösen bei 18° $0,7 \times 10^{-4}$ g, bei 100° $1,1 \times 10^{-4}$ g (SL., J.). Sehr leicht löslich in Benzol (Go.). — Jodid $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot HgI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 112,5° (korr.) (M., GAU., HI), 113° (Go.), 113° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 2,2 g, bei 78° 7,0 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 16,8 g; 100 g Wasser lösen bei 18° $0,5 \times 10^{-4}$ g, bei 100° $0,7 \times 10^{-4}$ g (SL., J.). Sehr leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Benzol, löst sich in kaltem Alkohol zu 0,95% (Go.). — Nitrat $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot NO_3$. Prismen (aus Methanol). F: 75° (korr.) (SL., J.). Löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Sulfat $(C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg)_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 196° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Benzol. —

Cyanid $C_2H_5\cdot CH_2\cdot Hg\cdot CN$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 28° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Acetat $C_2H_5\cdot CH_2\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol) von widerlichem durchdringendem Geruch. F: 57° (korr.) (SL., J.), 57—58° (Go.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Äthylxanthogenat $C_2H_5\cdot CH_2\cdot Hg\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der Methylquecksilberverbindung (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 2767). Krystalle (aus Alkohol). F: 38—39°.

2. ***Isopropylquecksilberhydroxyd*** $C_3H_8OHg = (CH_3)_2CH\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Das Bromid bildet sich aus Isopropylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilberbromid in Äther (HILL, *Am. Soc.* **50**, 167). Die Halogenide entstehen bei der Einw. von Quecksilberhalogeniden auf Quecksilberdiisopropyl; man erhält eine Lösung des freien Hydroxyds durch Behandeln der Halogenide mit feuchtem Silberoxyd (GORET, *Bl. Sci. pharmacol.* **29**, 303; *C.* **1922** III, 1371). — Einfluß von Isopropylquecksilberhydroxyd und Isopropylquecksilberhalogeniden auf die Keimung von Gerstenhartbrandsporen: KLAGES, *Z. ang. Ch.* **40**, 559. — Chlorid $(CH_3)_2CH\cdot HgCl$. Nadeln. F: 97°. Löslich in 12 Tln. siedenden und in 57 Tln. kalten Alkohols (Go.). — Bromid $(CH_3)_2CH\cdot HgBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (Go.), 93,5° (korr.) (HI.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, löslich in 400 Tln. kalten Alkohols (Go.). — Jodid $(CH_3)_2CH\cdot HgI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in kaltem Benzol, löslich in 2500 Tln. kalten Alkohols. Zersetzt sich am Licht und in der Wärme unter Quecksilber-Abscheidung (Go.). — Sulfid. F: 60° (Go.). — Cyanid $(CH_3)_2CH\cdot Hg\cdot CN$. F: 85° (Go.). — Acetat $(CH_3)_2CH\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: 95° (Go.).

4. Hydroxymercuri-Verbindungen $C_4H_{10}OHg$.

1. ***Butylquecksilberhydroxyd*** $C_4H_{10}OHg = CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen: Aus Butylmagnesiumbromid und Quecksilber(II)-bromid in siedendem Äther (SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 276) oder aus den entsprechenden Jodiden (MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010) sowie aus Butylmagnesiumbromid und Quecksilber(II)-chlorid (M., GOULD, *Am. Soc.* **44**, 157) in Äther. Das Jodid entsteht aus Butyljodid und Natriumamalgam in Essigester, neben Quecksilberdibutyl (TIFFENEAU, *Bl. Sci. pharmacol.* **28**, 66; *C.* **1921** III, 26). Bei der Einw. von etwas Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf Quecksilberdibutyl in Alkohol (M., GOU.). Das Chlorid wird erhalten aus Quecksilberdibutyl und Arsen(III)-chlorid oder Arsinchloriden (TI.). Bei längerem Kochen von Diphenylbrommethan mit überschüssigem Quecksilberdibutyl in Toluol (WHITMORE, THURMAN, *Am. Soc.* **51**, 1500). Die freie Base wird erhalten durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf das Bromid (SL., J.). — Blättchen (aus Pyridin + Äther) von ekelerregendem Geruch. F: 47° (TI.), 68° (korr.) (SL., J.). 100 g Wasser lösen bei 18° 2,2 g, bei 100° 4,0 g; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SL., J.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methanol bei 25°: SL., J. — Physiologische Wirkung der Salze: SL., J.; TI. — Fluorid $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HgF$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147° (TI.). Sehr schwer löslich in Wasser. Die alkoh. Lösung zersetzt sich oberhalb 60°. — Chlorid $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HgCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (M., GOU.), 125,5° (TI.), 130° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,5 g, bei 78° 9,0 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 5,6 g; 100 g Wasser lösen bei 18° $1,4\times10^{-4}$ g, bei 100° $3,3\times10^{-4}$ g (SL., J.). Löslich in Benzol und Äther (TI.). — Bromid $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HgBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (M., GOU.), 136° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,05 g, bei 78° 5,1 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 4,2 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 3×10^{-5} g, bei 100° 5×10^{-5} g (SL., J.). — Jodid $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot HgI$. Krystalle (aus Alkohol oder Benzol), die sich am Licht gelb färben. F: 114° (TI.), 117° (korr.) (M., GAU., HI.; SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,5 g, bei 78° 3,2 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 9,6 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 2×10^{-5} g, bei 100° 4×10^{-5} g (SL., J.). — Hydrosulfid $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg\cdot SH$. Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Alkohol). F: 59° (TI.). Fast unlöslich in Äther. — Nitrat $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg\cdot NO_3$. Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 75° (korr.) (SL., J.). Schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Sulfat $(CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg)_2SO_4$. Blättchen (aus 50%igem Methanol). F: 181° (korr.); zersetzt sich bei 183° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Benzol. — Cyanid $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg\cdot CN$. Nadeln (aus verd. Methanol), die sich am Licht bräunen. F: 40° (TI.), 42° (korr.) (SL., J.). Schwer löslich in Wasser (TI.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (SL., J.). — Acetat $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Stark hygroskopische Nadeln. F: 50—51° (TI), 56° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (SL., J.). — Xanthogenat $CH_3\cdot[CH_2]_3\cdot Hg\cdot S\cdot CS\cdot OC_2H_5$. *B.* Analog der Methylquecksilberverbindung (KOTEN, ADAMS, *Am. Soc.* **46**, 2767). Öl.

2. ***sek.-Butyl-quecksilberhydroxyd*** $C_4H_{10}OHg = C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$ (H 682). *B.* Das Chlorid bildet sich bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf Quecksilber-di-sek.-butyl (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 821). Das Bromid wird erhalten aus sek.-

Butylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther (HILL, *Am. Soc.* **50**, 167). — Chlorid $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot HgCl$. Krystalle (aus stark gekühltem Alkohol). F: 30,5° (M., CA.). — Bromid $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot HgBr$. F: 39° (M., CA.), 39° (korr.) (HI.).

3. ***Isobutylquecksilberhydroxyd*** $C_4H_{10}OHg = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Das Bromid bildet sich aus Isobutylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther (MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010). — Bromid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HgBr$. F: 55,5° (korr.). — Jodid $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HgI$. F: 72° (korr.).

4. ***tert.-Butyl-quecksilberhydroxyd*** $C_4H_{10}OHg = (CH_3)_3C \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Das Bromid bildet sich aus tert.-Butylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther bei Zimmertemperatur (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 822). — Bromid $(CH_3)_3C \cdot HgBr$. Läßt sich nicht umkrystallisieren. F: 106° (unter Zersetzung) bei schnellem Erhitzen. Zersetzt sich im hellen Sonnenlicht und beim Erhitzen in Lösungsmitteln.

5. Hydroxymercuri-Verbindungen $C_5H_{12}OHg$.

1. ***Pentylquecksilberhydroxyd, n-Amylquecksilberhydroxyd*** $C_5H_{12}OHg = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Das Bromid bildet sich aus n-Amylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther (MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010; SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 277). — Blättchen (aus Äther). F: 50° (korr.) (SL., J.). 100 g Wasser lösen bei 18° 2,0 g, bei 100° 3,3 g; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SL., J.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methanol bei 25°: SL., J. — Physiologische Wirkung der Salze: SL., J. — Chlorid $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot HgCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 110° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,65 g, bei 78° 11,5 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 11,2 g; 100 g Wasser lösen bei 18° $0,8 \times 10^{-4}$ g, bei 100° $1,4 \times 10^{-4}$ g (SL., J.). — Bromid $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot HgBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 122° (M., GAU., HI.), 127° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,27 g, bei 78° 7,5 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 7,5 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 4×10^{-5} g, bei 100° 6×10^{-5} g (SL., J.). — Jodid $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot HgI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 110° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,65 g, bei 78° 6,35 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 22,2 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 2×10^{-5} g, bei 100° 4×10^{-5} g (SL., J.). — Nitrat $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot Hg \cdot NO_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 78° (korr.) (SL., J.). Schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Sulfat $(CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot Hg)_2SO_4$. Blättchen (aus 50%igem Methanol). Zersetzt sich bei 188° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Benzol. — Cyanid $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot Hg \cdot CN$. Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 39° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Acetat $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Prismen (aus Methanol). F: 52° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

2. ***tert.-Amyl-quecksilberhydroxyd*** $C_5H_{12}OHg = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Bromid. *B.* Aus tert.-Amylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther bei Zimmertemperatur (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 822). Krystalle (aus Alkohol). F: 82°. Zersetzt sich in Alkohol oberhalb 50°.

3. ***Isoamylquecksilberhydroxyd*** $C_5H_{12}OHg = C_5H_{11} \cdot Hg \cdot OH$ (H 682; E I 613). — Chlorid. Gibt mit flüssigem Ammoniak die Verbindung $C_5H_{11} \cdot HgCl + NH_3$ (KRAUS, GREER, *Am. Soc.* **45**, 3082). Gibt mit Triäthylamin und Pyridin bei 0° Niederschläge. — $C_5H_{11} \cdot HgCl + NH_3$.

6. n-Hexylquecksilberhydroxyd $C_6H_{14}OHg = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot Hg \cdot OH$.

B. Das Bromid bildet sich aus n-Hexylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther (MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010; SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 278). — Blättchen (aus Pyridin). F: 54,5° (korr.) (SL., J.). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,4 g, bei 100° 2 g; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SL., J.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methanol bei 25°: SL., J. — Chlorid $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HgCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 125° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 0,89 g, bei 78° 5,1 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 4,2 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 7×10^{-5} g, bei 100° $1,2 \times 10^{-4}$ g (SL., J.). — Bromid $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HgBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 118,5° (korr.) (MA., GAU., HI.), 127,5° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 0,9 g, bei 78° 6,04 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 3,7 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 2×10^{-5} g, bei 100° 3×10^{-5} g (SL., J.). — Jodid $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HgI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 110° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,3 g, bei 78° 4,3 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 16,8 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 1×10^{-5} g, bei 100° 2×10^{-5} g (SL., J.). — Nitrat $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot Hg \cdot NO_3$. Gelbe Blättchen (aus Methanol) von angenehm fruchtartigem Geruch. F: 75° (korr.) (SL., J.). Schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Sulfat $(CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot Hg)_2SO_4$. Blättchen (aus Methanol). F: 173—174° (korr.; Zers.) (SL., J.). Löslich in

Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Benzol. — Cyanid $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot Hg\cdot CN$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 38° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Acetat $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol). F: 50° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

7. n-Heptylquecksilberhydroxyd $C_7H_{16}OHg = CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Das Bromid bildet sich aus n-Heptylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther (MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010; SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 279). — Blättchen (aus Pyridin). F: 54° (korr.) (SL., J.). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,1 g, bei 100° 0,7 g; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (SL., J.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und Methanol bei 25°: SL., J. — Physiologische Wirkung der Salze: SL., J. — Chlorid $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot HgCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 119,5° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1 g, bei 78° 10,5 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 5,6 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 4×10^{-5} g, bei 100° 6×10^{-5} g (SL., J.). — Bromid $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot HgBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 114,5° (korr.) (M., GAU., HI.), 118,5° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 0,94 g, bei 78° 10,5 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 4,8 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 2×10^{-5} g, bei 100° 4×10^{-5} g (SL., J.). — Jodid $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot HgI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 103° (korr.) (SL., J.). 100 g Alkohol lösen bei 18° 1,4 g, bei 78° 7,9 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 22,2 g; 100 g Wasser lösen bei 18° 1×10^{-5} g, bei 100° 3×10^{-5} g (SL., J.). — Nitrat $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot Hg\cdot NO_3$. Hellgelbe, angenehm fruchtartig riechende, sehr leicht zerfließliche Blättchen (aus Methanol). F: 66° (korr.) (SL., J.). Schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Sulfat $(CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot Hg)_2SO_4$. Blättchen (aus Methanol). F: 180° (korr.; Zers.) (SL., J.). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzol und Ligroin. — Cyanid $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot Hg\cdot CN$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 53° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Acetat $CH_3\cdot[CH_2]_6\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol). F: 45° (korr.) (SL., J.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

8. Hydroxymercuri-Verbindungen $C_8H_{18}OHg$.

1. ***n-Octylquecksilberhydroxyd*** $C_8H_{18}OHg = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot Hg\cdot OH$ (H 682, E I 613). — Bromid $CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot HgBr$. *B.* Aus n-Octylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther (MARVEL, GAUERKE, HILL, *Am. Soc.* **47**, 3010). F: 109° (korr.).

2. ***Octyl-(2)-quecksilberhydroxyd*** $C_8H_{18}OHg = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH(CH_3)\cdot Hg\cdot OH$. — Bromid $C_8H_{17}\cdot HgBr$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Quecksilber(II)-bromid auf Octyl-(2)-magnesiumbromid in Äther (MARVEL, CALVERY, *Am. Soc.* **45**, 822). Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

9. n-Nonylquecksilberhydroxyd $C_9H_{20}OHg = CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot Hg\cdot OH$. — Bromid $CH_3\cdot[CH_2]_8\cdot HgBr$. *B.* Aus n-Nonylmagnesiumbromid und Quecksilber(II)-bromid in Äther (HILL, *Am. Soc.* **50**, 167). F: 109° (korr.).

10. n-Dodecylquecksilberhydroxyd, Laurylquecksilberhydroxyd $C_{12}H_{26}OHg = CH_3\cdot[CH_2]_{11}\cdot Hg\cdot OH$. — Bromid. *B.* Aus n-Dodecylmagnesiumbromid und überschüssigem Quecksilber(II)-bromid in Äther (HILL, *Am. Soc.* **50**, 167). F: 108° (korr.).

11. n-Hexadecylquecksilberhydroxyd, Cetylquecksilberhydroxyd $C_{16}H_{34}OHg = CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Cetylmagnesiumbromid und Quecksilber(II)-bromid in siedendem Äther (SLOTTA, JACOBI, *J. pr.* [2] **120**, 280). — Nadeln (aus Äther). F: 78° (korr.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: SL., J. — Chlorid $CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot HgCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 102° (korr.). 100 g Alkohol lösen bei 78° 2,5 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 0,74 g. — Bromid $CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot HgBr$. Blättchen (aus Alkohol). F: 101,5° (korr.). 100 g Alkohol lösen bei 78° 1,9 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 0,9 g. — Jodid $CH_3\cdot[CH_2]_{15}\cdot HgI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 82° (korr.). 100 g Alkohol lösen bei 78° 1,4 g; 100 g Chloroform lösen bei 18° 2,5 g.

2. Mono-hydroxymercuri-Verbindungen $C_nH_{2n}OHg$.

Allylquecksilberhydroxyd $C_3H_6OHg = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$ (H 683). Toxische Wirkung des Jodids gegenüber Colpidium und Glaucoma: WALKER, *Biochem. J.* **22**, 299.

[BEGER]

B. Bis-hydroxymercuri-Kohlenwasserstoffe.

Äthanmercarbid $C_2H_2O_4Hg_6 = HO\cdot Hg\cdot\left(O\!<\!{Hg \atop Hg}\!>\right)C\cdot C\left(<\!{Hg \atop Hg}\!>O\right)\cdot Hg\cdot OH$ s. E II 2, 514.

C. Hydroxymercuriderivate der Oxy-Verbindungen.

1. Hydroxymercuriderivate der Monooxy-Verbindungen.

Hydroxymercuriderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O$.

1. Hydroxymercuriderivate des Äthanols $C_2H_6O = C_2H_5\cdot OH$.

Zur Konstitution vgl. Manchot, *A.* **420**, 178; *B.* **53**, 984; K. A. Hofmann, Leschewski, *B.* **56**, 123; Adams, Roman, Sperry, *Am. Soc.* **44**, 1781; Mills, Adams, *Am. Soc.* **45**, 1842; Sandborn, Marvel, *Am. Soc.* **48**, 1409; vgl. a. E. Krause, A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 137.

β-Hydroxymercuri-äthylalkohol, [β-Oxy-äthyl]-quecksilberhydroxyd $C_2H_6O_2Hg = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$ (H 684). *B.* Das Dichromat entsteht durch Sättigen einer salpetersäurehaltigen Quecksilber(II)-nitrat-Lösung mit Äthylen und Zufügen von Kaliumdichromat-Lösung (Manchot, *A.* **420**, 185). Das Hydroxyd entsteht aus dem Bromid durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd in wäßr. Lösung (M., *A.* **420**, 185). — Das Hydroxyd ist nur in wäßr. Lösung bekannt; die Lösung reagiert alkalisch und verwandelt sich beim Aufbewahren erst in eine dickflüssige, nach Wochen in eine feste grauschwarze Masse; sie entfärbt sodaalkalische Permanganat-Lösung und entwickelt mit Salzsäure in stürmischer Reaktion Äthylen; sie wird durch Metallsalze gefällt (M.). Die Halogenide werden durch Halogenwasserstoffsäuren, Blausäure oder Rhodanwasserstoffsäure in Äthylen und Quecksilber(II)-salz zerlegt (M., *A.* **420**, 180). Die Salze liefern beim Kochen mit Kalilauge, am besten in Gegenwart von Kaliumjodid, Äthylalkohol, Acetaldehyd, Quecksilber und Äthanmercarbid (E II **2**, 514) (K. A. Hofmann, Leschewski, *B.* **56**, 127). — Chlorid $C_2H_5OHg\cdot Cl$. Zersetzt sich bei 154° (M., *A.* **420**, 177). — Dichromat $(C_2H_5OHg)_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen und verbrennt beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Flammenerscheinung (M., *A.* **420**, 185). — $(C_2H_5OHg)_2PtCl_6 + 5H_2O$. *B.* Aus der Lösung von Äthylen in wäßr. Quecksilberacetat-Lösung durch Fällen mit Natriumchloroplatinat (M., *A.* **420**, 186).

β-Hydroxymercuri-diäthyläther, Diäthyläther-β-quecksilberhydroxyd $C_4H_{10}O_2Hg = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$ (E I 614). Zur Konstitution vgl. Schoeller, *B.* **53**, 2144; vgl. a. Manchot, *B.* **53**, 986; **54**, 571. — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf ca. 100° nahezu 1 Mol Äthylen (M., *B.* **53**, 986).

[β-Hydroxymercuri-äthyl]-acetat, [β-Acetoxy-äthyl]-quecksilberhydroxyd $C_4H_8O_3Hg = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$ (H 685). — Acetat. *B.* Beim Sättigen von gepulvertem oder in Eisessig suspendiertem Quecksilberacetat mit Äthylen (Priewe, D. R. P. 459145; *C.* **1928** II, 1615; *Frdl.* **16**, 2571). Schuppen. F: 99—100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und Petroläther.

[β-Hydroxymercuri-äthyl]-propionat, [β-Propionyloxy-äthyl]-quecksilberhydroxyd $C_5H_{10}O_3Hg = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$. — Propionat. *B.* Beim Einleiten von Äthylen in ein Gemisch aus Quecksilberpropionat und Propionsäure unter Schütteln (Priewe, D. R. P. 459145; *C.* **1928** II, 1615; *Frdl.* **16**, 2571). Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen. Wird durch Natriumbromid-Lösung unter Entwicklung von Äthylen, durch Schwefelammonium unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zersetzt.

β.β'-Bis-hydroxymercuri-diäthyläther, Diäthyläther-β.β'-bis-quecksilberhydroxyd $C_4H_{10}O_3Hg_2 = O(CH_2\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH)_2$ (H 685). Zur Bildung aus Äthylen und Quecksilber(II)-sulfat nach Sand (*B.* **34** [1901], 2907) vgl. a. Manchot, *A.* **420**, 189; Schoeller, D. R. P. 437159; *C.* **1927** I, 801; *Frdl.* **15**, 1696. — Das Dijodid liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 110° Äthylen (M.).

2. Hydroxymercuriderivate des Propanols-(2) $C_3H_8O = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

[β - Hydroxymercuri - isopropyl] - acetat, [β - Acetoxy - propyl] - quecksilberhydroxyd $C_5H_{10}O_3Hg = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat. *B.* Beim Schütteln einer Aufschlämmung von Quecksilber(II)-acetat in Eisessig mit Propylen (PRIEWE, D. R. P. 459145; *C.* **1928** II, 1615; *Frdl.* **16**, 2571). Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich allmählich bei etwa 100°. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kaliumbromid in das schwer lösliche Bromid übergeführt, durch Schwefelammonium unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zersetzt.

2. Hydroxymercuriderivate der Dioxy-Verbindungen.

Hydroxymercuriderivate des Propandiols-(1.2) $C_3H_8O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

3 - Hydroxymercuri - 1 - oxy - 2 - methoxy - propan, [γ - Oxy - β-methoxy-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_4H_{10}O_3Hg = HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Bromid. *B.* Durch Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf Allylalkohol in Methanol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumbromid-Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 446324; *C.* **1927** II, 863; *Frdl.* **15**, 1452). Krystalle (aus Essigester). Liefert bei kurzem Kochen mit Jod in wäßr. Suspension, besser in Essigester-Lösung γ-Jod-propylenglykol-β-methyläther.

3 - Hydroxymercuri - 1 - oxy - 2 - äthoxy - propan, [γ-Oxy-β-äthoxy-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_5H_{12}O_3Hg = HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Bromid. *B.* Durch Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf Allylalkohol in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumbromid-Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 446324; *C.* **1927** II. 863; *Frdl.* **15**, 1452). Krystalle (aus Essigester). Schwer löslich in Wasser.

3 - Hydroxymercuri - 1 - oxy - 2 - acetoxy - propan, [γ - Oxy - β - acetoxy - propyl]-quecksilberhydroxyd $C_5H_{10}O_4Hg = HO \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Acetat. *B.* Beim Schütteln von Allylalkohol mit Quecksilber(II)-acetat in der Kälte (PRIEWE, D. R. P. 459145; *C.* **1928** II, 1615; *Frdl.* **16**, 2571). — Löslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Ammoniak. Ist in der Kälte gegen Schwefelammonium beständig.

3 - Hydroxymercuri - 2 - methoxy - 1 - acetoxy - propan, [β - Methoxy-γ-acetoxy-propyl] - quecksilberhydroxyd $C_6H_{12}O_4Hg = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Bromid. *B.* Durch Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf Allylacetat in Methanol + Eisessig und Behandlung des mit Natriumdicarbonat neutralisierten Reaktionsprodukts mit Kaliumbromid-Lösung in der Kälte (SCHOELLER, D. R. P. 420447; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 1450). Lichtempfindliche Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien; wird aus der alkal. Lösung durch Säuren gefällt. Liefert beim Kochen mit Jod in Essigester γ-Jod-propylenglykol-β-methyläther-α-acetat.

3-Hydroxymercuri-2-äthoxy-1-acetoxy-propan, [β-Äthoxy-γ-acetoxy-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_7H_{14}O_4Hg = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Bromid. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOELLER, D. R. P. 420447; *C.* **1926** I, 2246; *Frdl.* **15**, 1450). Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Natronlauge.

D. Hydroxymercuriderivate der Oxo-Verbindungen.

Hydroxymercuriderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Hydroxymercuriderivate des 2-Methyl-butanons-(3) $C_5H_{10}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$.

2 - Hydroxymercuri - 2 - methyl - butanon - (3), [α.α - Dimethyl - acetonyl] - quecksilberhydroxyd $C_5H_{10}O_2Hg = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Chlorid. *B.* Beim Kochen von Quecksilber - bis - [α.α - dimethyl - acetonyl] mit Quecksilber(II) - chlorid in Alkohol (KHARASCH, STAVELEY, *Am. Soc.* **45**, 2970). Metallisch glänzende Krystalle. F: 124,5°. Löslich in heißem Alkohol. Gibt mit Ammoniumsulfid sofort einen Niederschlag von Quecksilbersulfid, mit Natronlauge aber keinen Niederschlag von Quecksilber(II)-oxyd.

2. **Hydroxymercuriderivate des 3-Äthyl-pentanons-(2)** $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$.

3-Hydroxymercuri-3-äthyl-pentanon-(2), [α.α-Diäthyl-acetonyl]-quecksilberhydroxyd $C_7H_{14}O_2Hg = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot Hg \cdot OH$. — Chlorid. *B.* Aus Quecksilber-bis-[α.α-diäthyl-acetonyl] und Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol (KHARASCH, STAVELEY, *Am. Soc.* **45**, 2969). Krystalle (aus Alkohol). F: 77°. Gibt mit Ammoniumsulfid sofort einen Niederschlag von Quecksilbersulfid. Wird von Natronlauge nicht a gegriffen.

E. Hydroxymercuriderivate der Oxy-carbonsäuren.

α-Hydroxymercuri-β-methoxy-isovaleriansäure-äthylester $C_8H_{16}O_4Hg = (CH_3)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CH(Hg \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Bromid $C_8H_{15}O_3Hg \cdot Br$. *B.* Bei 3-tägiger Einw. von Quecksilber(II)-acetat auf β.β-Dimethyl-acrylsäure-äthylester in Methanol und folgender Behandlung mit Kaliumbromid-Lösung (SCHRAUTH, GELLER, *B.* **55**, 2788). Platten (aus Alkohol). F: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und Essigester, schwer in Wasser. Wird durch tagelange Einw. von Brom in Chloroform im Sonnenlicht und folgende Verseifung mit Natronlauge in α-Brom-β-methoxy-isovaleriansäure übergeführt.

XXXIV. C-Lithium-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part I: A. E. GODDARD, D. GODDARD, Derivatives of the elements of groups I to IV [London 1928], S. 4. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 73. — J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 85.

1. **Lithiummethyl** CH_3Li (E I 618). Ist mit Zinkdiäthyl vollkommen mischbar (HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 167, 202). Elektrische Leitfähigkeit in Zinkdiäthyl bei 25°: H., Mitarb.

2. **Lithiumäthyl** C_2H_5Li (E I 618). *B.* Zur Bildung nach SCHLENK, HOLTZ (*B.* **50** [1917], 263, 272) vgl. HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2693. — Die Schmelze leitet den elektrischen Strom nicht; die Lösung in Zinkdiäthyl leitet den elektrischen Strom; die molare Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Verdünnung der Lösung ab (HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 163, 198). Elektrische Leitfähigkeit in Zinkdiäthyl bei 25° und 85° und in Aluminiumtriäthyl bei 85°: HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 172, 199, 201, 206. — Geschwindigkeit der Reaktion mit 1.1-Diphenyl-äthylen in Benzol: ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 33. Liefert mit Triäthyl-butyl-ammoniumbromid in Ligroin bei 70° Diäthylbutylamin, bei —70° entstehen Gemische von Triäthylamin und Diäthylbutylamin (HA., M.). Bei der Umsetzung mit Tetraäthylammoniumbromid in Paraffinöl erhält man Triäthylamin, Äthan und Äthylen (HA., M.).

3. **Lithiumpropyl** $C_3H_7Li = C_2H_5 \cdot CH_2Li$ (E I 618). Geschwindigkeit der Reaktion mit 1.1-Diphenyl-äthylen in Benzol: ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 33.

4. **Lithiumbutyl** $C_4H_9Li = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Li$. *B.* Aus Quecksilberdibutyl beim Erwärmen mit Lithium in Benzol (ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 31) oder in Ligroin (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2695). — Haltbarkeit in äther. Lösung: Z., Mitarb. Lithiumbutyl gibt bei mehrtägiger Einw. auf n-Heptylbromid in Petroläther Undecan; analog erhält man mit Methylenjodid n-Nonan (neben höhersiedenden Produkten), mit β-Brom-styrol 1-Phenyl-hexen-(1) und trans-trans-1.4-Diphenyl-butadien-(1.3), mit Triphenylchlormethan 1.1.1-Triphenyl-pentan (neben Triphenylmethylperoxyd und Butylalkohol); 2-Brom-toluol und 3-Brom-toluol werden zu Toluol reduziert, während sich 4-Brom-toluol zu 4-Butyl-toluol umsetzt (MARVEL, HAGER, COFFMAN, *Am. Soc.* **49**, 2323). Über Reaktionen mit Tetrachlor-

kohlenstoff, Trimethylenbromid, 1.2-Dichlor-benzol, Hexabrombenzol und 2-Chlor-pyridin vgl. M., H., Co. Reagiert mit Tetrachloräthylen in Petroläther unter heftiger Explosion (M., H., Co.). Geschwindigkeit der Reaktion mit 1.1-Diphenyl-äthylen: ZIEGLER, Mitarb., *A.* **473**, 34. Liefert mit Tetraäthylammoniumbromid in Ligroin bei 0° oder —70° Triäthylamin, mit Triäthylbenzylammoniumbromid bei ca. 70° Diäthylbenzylamin (HAGER, MARVEL).

5. **Lithiumisoamyl** $C_5H_{11}Li = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2Li$. *B.* Aus Quecksilberdiisoamyl und Lithium in Ligroin (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2695). — Liefert mit Triäthylbutylammoniumbromid in Ligroin bei —70° Diäthylbutylamin.

6. **Lithium-n-heptyl** $C_7H_{15}Li = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2Li$. *B.* Aus Quecksilber-di-n-heptyl und Lithium in Petroläther (HAGER, MARVEL, *Am. Soc.* **48**, 2695). — Liefert mit Tetrabutylammoniumjodid in Petroläther bei Zimmertemperatur Tributylamin und Heptan.

XXXV. C-Natrium-Verbindungen.

Literatur: J. SCHMIDT, Organometallverbindungen, II. Teil [Stuttgart 1934], S. 11. — E. KRAUSE, A. v. GROSSE, Die Chemie der metall-organischen Verbindungen [Berlin 1937], S. 76. — CH. COURTOT in V. GRIGNARD, Traité de chimie organique, Bd. V [Paris 1937], S. 12.

1. **Natriumäthyl** C_2H_5Na (E I 618). Zur Bildung aus Quecksilberdiäthyl und Natrium nach SCHLENK, HOLTZ (*B.* **50** [1917], 267) vgl. SCHLUBACH, GOES, *B.* **55**, 2902; CAROTHERS, COFFMAN, *Am. Soc.* **51**, 589. — Elektrische Leitfähigkeit in Zinkdiäthyl bei 25° und in Aluminiumtriäthyl bei 120° und 130°: HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 162, 172, 198, 209. — Bei der thermischen Zersetzung in Gegenwart von Natrium und Quecksilber bei Zimmertemperatur entstehen Äthan und geringe Mengen Äthylen, bei 90—100° erhält man Äthylen als Hauptprodukt neben wenig Äthan, oberhalb 142° entweicht Wasserstoff (CA., Co.). Reaktion mit Kohlenoxyd und mit Kohlenoxyd + Brombenzol s. beim chemischen Verhalten von Äthylbromid, E II **1**, 60. Gibt beim Behandeln mit Benzaldehyd in Toluol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser Äthylphenylcarbinol (SCH., G.).

Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkdiäthyl $C_2H_5Na + (C_2H_5)_2Zn$ (H 675). Zersetzungsspannung einer Natriumäthyl-Zinkdiäthyl-Lösung: HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 183, 220. Überführungsmessungen an einer Natriumäthyl-Zinkdiäthyl-Lösung: H., Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 185, 221. Bei der Elektrolyse einer Lösung von $(C_2H_5)_2Zn + C_2H_5Na$ in Zinkdiäthyl in Stickstoffatmosphäre an Kupferelektroden scheidet sich an der Kathode Zink ab, an der Anode werden Äthan, Äthylen, wenig Propan und Butan entwickelt (HEIN, *Z. El. Ch.* **28**, 470; H., Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 179, 215). Bei der Elektrolyse in Zinkdiäthyl in Stickstoffatmosphäre an einer Bleianode entsteht Bleitetraäthyl, an der Kathode scheidet sich Zink ab; die Gasentwicklung an der Anode ist sehr gering (H., Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 189, 224). Anodische Auflösung von Metallen bei der Elektrolyse von Natriumäthyl in Zinkdiäthyl: HEIN, SEGITZ, *Z. anorg. Ch.* **158**, 171.

2. **Natriumpropyl** $C_3H_7Na = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Na$ (E I 619). Ist mit Zinkdipropyl in jedem Verhältnis mischbar (HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 173, 210). Elektrische Leitfähigkeit in Zinkdipropyl bei 25°: H., Mitarb.

XXXVI. C-Kalium-Verbindungen.

1. **Kaliumäthyl** C_2H_5K (E I 619). *B.* Beim Erwärmen von Zinkdiäthyl mit Kalium auf 70—75°; wurde nur in Zinkdiäthyl-Lösung erhalten (HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 166, 201). — Elektrische Leitfähigkeit in Zinkdiäthyl bei 50°: H., Mitarb.

2. **Kaliumpropyl** $C_3H_7K = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2K$. *B.* Eine Lösung von Kaliumpropyl in Zinkdipropyl bildet sich beim Erwärmen von Zinkdipropyl mit Kalium auf 60—90° (HEIN, Mitarb., *Z. anorg. Ch.* **141**, 174, 211). — Elektrische Leitfähigkeit in Zinkdipropyl bei 71°: H., Mitarb. Die Lösung in Zinkdipropyl zersetzt sich bei mehrmaligem Schmelzen.

XXXVII. C-Rubidium-Verbindungen.

Rubidiumäthyl C_2H_5Rb. — **Verbindung von Rubidiumäthyl mit Zinkdiäthyl** $C_2H_5Rb + (C_2H_5)_2Zn$. *B.* Durch Einw. von Zinkdiäthyl auf Rubidium in Stickstoffatmosphäre (v. GROSSE, *B.* **59**, 2653). Prismen. F: 70—75°. Empfindlich gegen Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxyd. Liefert beim Zersetzen mit Alkohol unter Gasentwicklung Rubidiumhydroxyd und Zinkhydroxyd.

XXXVIII. C-Caesium-Verbindungen.

Caesiumäthyl C_2H_5Cs. *B.* Eine Lösung von Caesiumäthyl in Zinkdiäthyl entsteht bei der Einw. von Caesium auf Zinkdiäthyl in Stickstoffatmosphäre (v. GROSSE, *B.* **59**, 2654). — Absorbiert rasch Kohlendioxyd unter Bildung eines Produkts, das beim Behandeln mit Schwefelsäure Propionsäure liefert.

XXXIX. C-Eisen-Verbindungen.

Äthyleisenhydroxyd, Äthylferrohydroxyd $C_2H_6OFe = C_2H_5\cdot Fe\cdot OH$. *B.* Eine äther. Lösung des Jodids entsteht beim Kochen von Äthylzinkjodid mit Eisen(II)-jodid in Äther (JOB, REICH, *C. r.* **174**, 1359). — Das Jodid gibt bei der Einw. von Wasser Äthan und Eisen(II)-hydroxyd, bei der Einw. von Alkohol Äthan und Eisen(II)-jodidäthylat (J., R., *C. r.* **174**, 1360). Die äther. Lösung des Jodids zerfällt beim Aufbewahren in Eisen, Eisen(II)-jodid, Äthan und Äthylen (J., R., *C. r.* **177**, 1439).

XL. C-Platin-Verbindungen.

Literatur: J. N. FRIEND, A text-book of inorganic chemistry, Vol. XI, Organometallic compounds, part IV: A. E. GODDARD, Derivatives of selenium, tellurium, chromium and platinum [London 1937].

Trimethylplatinhydroxyd $C_3H_{10}OPt = (CH_3)_3Pt\cdot OH$ (H 692). Zur Bildung des Jodids aus Methylmagnesiumjodid und Platin(IV)-chlorid nach POPE, PEACHEY (*Soc.* **95** [1909], 573) vgl. MENZIES, *Soc.* **1928**, 565. — **Trimethylplatin-acetylaceton** $C_8H_{16}O_2Pt = (CH_3)_3Pt\cdot O\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO\cdot CH_3$. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: M. *B.* Beim Kochen von Trimethylplatinjodid mit Thalliumacetylaceton in thiophenfreiem Benzol (M.). Krystallisiert aus heißem Benzol in Nadeln, aus verdunstendem Benzol in dicken Tafeln. Zersetzt sich bei ca. 200°, ohne zu schmelzen. Sublimiert im Wasserstrahlvakuum bei 160—190° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen an der Glaswand unter Bildung eines Spiegels. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die methylalkoholische Lösung mischt sich mit kaltem Wasser; beim Erwärmen tritt Trübung auf.

[AMMERLAHN]

Register.

B.

Bis- s. a. Di-

Bis- s. a. Di-

C.

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

Di- s. a. Bis-

H.

I.

M.

Q.

T.

W.

X.

Y.

Z.

Nachträge und Berichtigungen.

Ergänzungswerk II Band 1.

Seite 62 Zeile 3 v. o. statt: „Siedepunkt“ lies: „Erstarrungspunkt“.
„ 87 „ 23 v. u. statt: „Hexahydrotoluol“ lies: „Heptanaphthen“.
„ 92 Textzeile 19 v. u. statt: „Methylcyclohexan“ lies: „Heptanaphthen“.
„ 97 Zeile 18—19 v. o. streiche den Passus: „Weitere Umsetzungen des Pentamethylen-bis-magnesiumbromids s. bei diesem (Syst. No. 437)“.
„ 181 „ 26 v. o. statt: „von Floridin“ lies: „von Isobutylen“.
„ 258 „ 15 v. u. und S. 316 Zeile 34 v. o. statt: „2.3.4.6-Tetrachlor-anilin“ lies: „2.3.4.6-Tetranitro-anilin“.
„ 517 „ 30 v. o. statt: „Antipyrin“ lies: „Dimethylanilin oder Diäthylanilin“.
„ 557 „ 30 v. o. statt: „α-Oxy-isovaleriansäure-äthylester“ lies: „α-Oxy-isocapronsäure-äthylester“.
„ 596 „ 5—8 v. o. Der Artikel ist zu streichen.
„ 655 „ 6 v. u. statt: „*Izv. ross. Akad.*“ lies: „*Izv. imp. Akad. Petrog.*“
„ 739 „ 26 v. o. statt: „3 Atm. Druck bei Zimmertemperatur“ lies: „20 Atm. Druck bei 100—110°.
„ 739 „ 28 v. o. nach: „Platin“ füge ein: „bei Zimmertemperatur und 3 Atm. Druck“.
„ 796 „ 24—25 v. o. statt: „4-Semicarbazino-“ lies: „3-Semicarbazino-“.
„ 808 „ 25 und 15 v. u. statt: „Äthylmagnesiumbromid“ lies: „Methyl- oder Äthylmagnesiumbromid“.
„ 808 „ 24 v. u. statt: „Methylmagnesiumbromid“ lies: „Methyl- oder Äthylmagnesiumbromid“.
„ 808 „ 23 v. u. statt: „γ-Äthoxy-α-butin (G., *C. r.* **189**, 541“ lies: „γ-Äthoxy-α-butin bzw. γ-Äthoxy-α-pentin (G., *C. r.* **189**, 541, 926“.
„ 822 „ 27 v. o. und S. 826 Zeile 22 v. o. statt: „Salzsäure“ lies: „Chlorwasserstoff“.
„ 916 1. Spalte Zeile 9 v. o. statt: „719, 720.“ lies: „718, 719“.

Ergänzungswerk II Band 2.

Seite 289 Zeile 28—29 v. o. statt: *J. phys. Chem.* **25**, 221, 228“ lies: „*J. phys. Chem.* **25**, 221; **33**, 1964“.
„ 289 „ 18—19 v. u. streiche: „*B.* Bei der Reduktion von α-Acetoxy-isocapronsäure-methylester mit Natriumamalgam (KODAMA, *C.* **1922** I, 1377)“.
„ 289 „ 15 v. u. streiche: „α-Acetoxy- oder α-Benzoyloxy-“.

Seite 290 zwischen Zeile 8 und 9 v. u. schalte ein: „**l-α-Chlor-isocaproylchlorid** $C_6H_{10}OCl_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot Cl$. Kp_{11}: 59°; ist schwach linksdrehend; die Drehung in Benzol ist nahezu 0° und geht beim Verdünnen in Rechtsdrehung über (KODAMA, *Chem. Abstr.* **1920**, 1317). — Liefert mit Isoamylalkohol beim Erwärmen l-α-Chlor-isocapronsäure-isoamylester, mit l-Leucinsäureäthylester den [l-α-Chlor-isocaproyl]-l-leucinsäureäthyl-ester (Syst. Nr. 223) (KODAMA, *Chem. Abstr.* **1921**, 1512; *J. Biochem. Tokyo* **1**, 216; *C.* **1924** I, 1173)".

„ 481 Zeile 21—20 v. u. statt: „Aspergillus niger" lies: „Aspergillus niger japonicus".

„ 530 „ 19—21 v. o. streiche den Satz: „Geschwindigkeit .... *Soc.* **127**, 753".

„ 538 „ 21 v. u. nach: „(BA., WE., WHI.)" füge zu: „Geschwindigkeit dieser Reaktion in methylalkoholischer Lösung bei 25° und 30°: WEST, *Soc.* **127**, 753".

„ 570 „ 29 u. 28 v. u. der Satz: „Gibt mit Äthyl- oder Amylnitrit ... (WALKER, *Soc.* **125**, 1625)" gehört in den Artikel α-Cyan-buttersäure-äthylester (Z. 16—20 v. u.).

„ 686 „ 21 v. u. statt: „konzentrierter" lies: „verdünnter".

„ 712 „ 9 v. u. streiche: „-methylester oder".

Ergänzungswerk I Band 3/4.

Seite 246 Zeile 17 v. u. nach: „mit Äther ausgezogen" füge zu: „eingedampft und unter vermindertem Druck destilliert".

Ergänzungswerk II Band 3/4.

Seite 700 Zeile 27—28 v. o. statt: „**N-Isoamyl-N-[γ-isoamyl-propyl]-guanidin**" lies: „**N-Isoamyl-N-[γ-isoamylamino-propyl]-guanidin**".

„ 727 „ 19 v. u. statt: „**β-Oxy-β'-dimethylamino-diäthyläther**" lies: „**β-Oxy-β'-diäthylamino-diäthyläther**".

Hauptwerk Band 6.

Seite 574 Zeile 20—19 v. u. streiche den Satz: „Wird der natronalkalischen Lösung durch Äther entzogen (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 3994)."

Hauptwerk Band 24.

Seite 342 Zeile 13 v. u. statt: „S. 656" lies: „S. 631".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT
AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE
PUSA